

## ARRANJOS PERIÓDICOS DE ÁTOMOS

O estudo da física do estado sólido começou para valer com a descoberta da difração de raios X por cristais e a publicação de uma série de cálculos simples das propriedades dos cristais e das propriedades dos elétrons nos cristais. Por que foram estudados primeiro os sólidos cristalinos e não os sólidos não-cristalinos? Porque as propriedades eletrônicas dos sólidos se manifestam mais claramente nos sólidos cristalinos. As propriedades dos materiais semicondutores, por exemplo, dependem da estrutura cristalina, porque os elétrons possuem comprimentos de onda da mesma ordem que as distâncias interatômicas, e por isso seu comportamento é afetado drasticamente pela periodicidade dos átomos do material. Por outro lado, a luz se propaga aproximadamente da mesma forma em materiais não-cristalinos, como os vidros, e em todos os materiais cristalinos transparentes, já que as ondas luminosas possuem um comprimento de onda maior que a distância interatômica e, portanto, é menos afetada pela estrutura local do material.

Vamos iniciar este livro com o estudo dos cristais. Um cristal é formado pelo acúmulo de átomos em um ambiente estável, em geral a partir de uma solução. O leitor provavelmente já viu cristais naturais de quartzo, que se formam através de um lento processo geológico, a partir de uma solução de silicato em água quente sob pressão. Com a adição de mais e mais unidades idênticas, o cristal assume uma forma específica. A Figura 1 mostra uma representação esquemática do processo de crescimento, como era imaginado pelos cientistas no século XIX. As unidades idênticas são átomos ou grupos de átomos. O cristal assim formado é um arranjo periódico tridimensional dessas unidades, contendo possivelmente um pequeno número de imperfeições e impurezas.

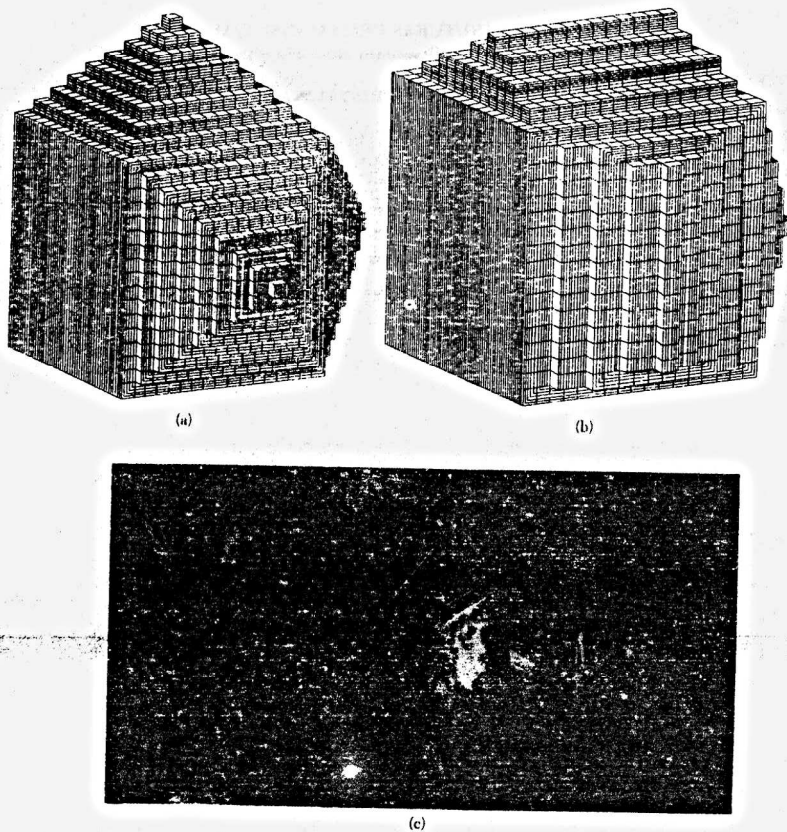
A primeira indicação da periodicidade dos cristais foi a descoberta pelos mineralogistas de que os índices que definem as orientações das faces de um cristal são números inteiros. Esta conclusão foi confirmada pela descoberta em 1912 da difração de raios X pelos cristais, quando Laue formulou a teoria da difração de raios X por um arranjo periódico e seus colaboradores realizaram a primeira observação experimental da difração de raios X por cristais. Os raios X são apropriados para esta tarefa, porque possuem um comprimento de onda da mesma ordem que a distância interatômica. Este tipo de análise também pode ser feito para a difração de nêutrons e para a difração de elétrons, mas a difração de raios X é mais fácil de executar e interpretar.

Os experimentos de difração mostraram de forma conclusiva que os cristais são formados por um arranjo periódico de átomos ou grupos de átomos. De posse de um modelo atômico para os cristais, os físicos puderam pensar muito mais à frente; foi a aplicação da teoria quântica a este modelo que levou ao nascimento da física do estado sólido. Estudos correlatos, realizados em sólidos não-cristalinos e fluidos quânticos, deram origem a um campo mais amplo, conhecido como física da matéria condensada, que é hoje uma das áreas mais populares e mais dinâmicas da física.

## Vetores de Translação

Um cristal ideal consiste em uma repetição infinita de grupos idênticos de átomos (Fig. 2). Cada um destes grupos recebe o nome de **base**. O conjunto de pontos matemáticos aos quais as bases estão associadas é chamado de **rede cristalina**. Uma rede cristalina tridimensional pode ser definida através de três vetores de translação,  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$ , tais que o arranjo de átomos no cristal parece o mesmo quando visto do ponto  $\mathbf{r}$  e quando visto de um ponto  $\mathbf{r}'$  transladado em relação a  $\mathbf{a}$  de um múltiplo inteiro dos vetores de translação:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3 \quad (1)$$



**Figura 1** Relação entre a morfologia de um cristal e a forma das unidades que o compõem. As unidades são idênticas em (a) e (b), mas as faces do cristal cresceram de forma diferente. (c) Clivando um cristal de sal de cozinha.

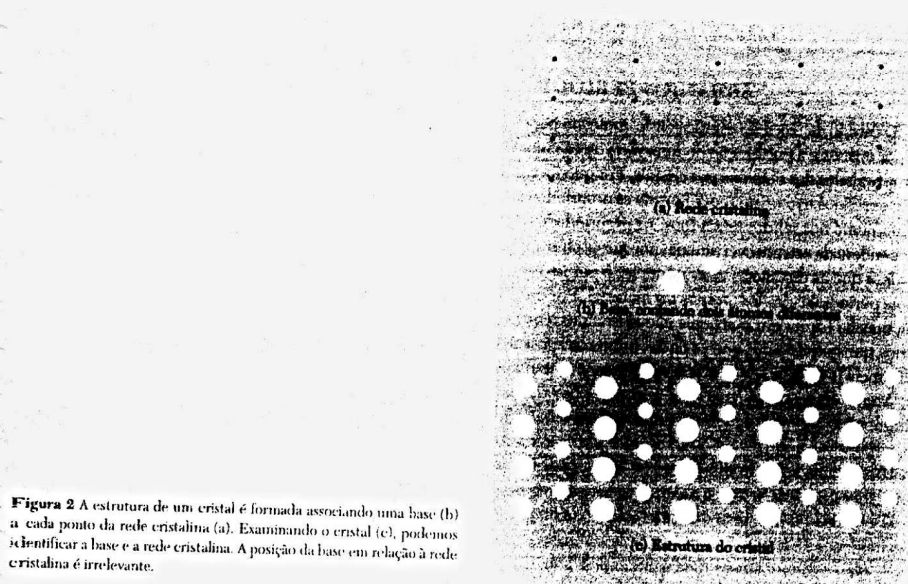


Figura 2 A estrutura de um cristal é formada associando uma base (b) a cada ponto da rede cristalina (a). Examinando o cristal (c), podemos identificar a base e a rede cristalina. A posição da base em relação à rede cristalina é irrelevante.

As constantes  $u_1$ ,  $u_2$  e  $u_3$  são números inteiros quaisquer. A rede cristalina é definida como o conjunto de pontos  $\mathbf{r}'$  definidos por (1) para todos os valores possíveis de  $u_1$ ,  $u_2$  e  $u_3$ .

Dizemos que uma rede cristalina é **primitiva** se dois pontos quaisquer do ponto de vista dos quais o arranjo atômico parece o mesmo sempre satisfazem (1) para uma escolha adequada das constantes inteiras  $u_i$ . A uma rede primitiva tridimensional estão associados três **vetores de translação primitivos**,  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$ . Os vetores de translação primitivos são frequentemente usados para definir os **eixos cristalinos**, que formam três lados adjacentes do paralelepípedo primitivo. Eixos não-primitivos são usados como eixos cristalinos quando permitem uma visualização mais simples da simetria do cristal.

### A Base e a Estrutura Cristalina

A base da estrutura cristalina pode ser identificada depois que são escolhidos os eixos cristalinos. A Figura 2 mostra como um cristal é formado associando uma base a cada ponto da rede cristalina. Todas as bases de um cristal são idênticas quanto à composição, arranjo e orientação.

Uma base pode ter um ou mais átomos. A posição do centro de um átomo  $j$  da base em relação ao ponto da rede cristalina associado é dada por

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3. \quad (2)$$

Podemos sempre escolher a origem do sistema de coordenadas, de tal forma que a origem seja um ponto da rede cristalina e que  $0 \leq x_j \leq 1$ ,  $y_j, z_j \leq 1$ .

### Célula Primitiva

O paralelepípedo definido pelos eixos primitivos  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  é chamado de **célula primitiva** (Fig. 3b). A célula primitiva é um tipo de célula ou célula unitária. (O adjetivo "unitária"

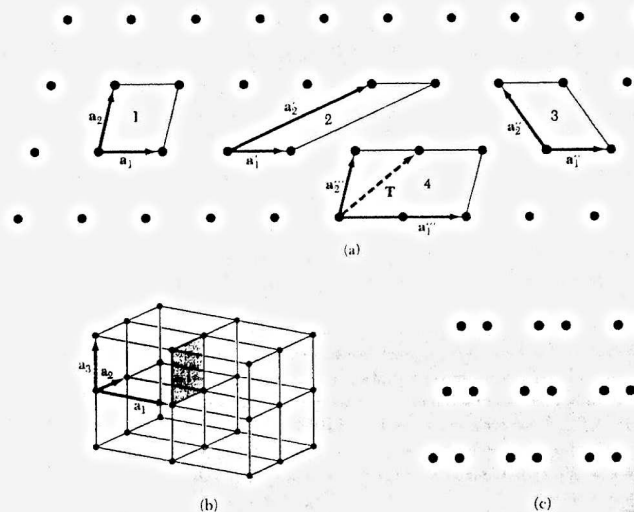


Figura 3a Pontos de uma rede bidimensional. Todos os pares de vetores são vetores de translação da rede, mas  $\mathbf{a}_1''$  e  $\mathbf{a}_2''$  não são vetores de translação primitivos, porque não é possível obter o vetor translação  $\mathbf{T}$  indicado na figura a partir de uma combinação de múltiplos inteiros de  $\mathbf{a}_1''$  e  $\mathbf{a}_2''$ . Os outros pares,  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_1'$  e  $\mathbf{a}_2'$ , e  $\mathbf{a}_1''$  e  $\mathbf{a}_2''$ , são vetores de translação primitivos. Os paralelogramos 1, 2 e 3 têm áreas iguais e qualquer um deles pode ser tomado como uma célula primitiva. O paralelogramo 4 tem uma área duas vezes maior do que a da célula primitiva.

Figura 3b Célula primitiva de uma rede tridimensional.

Figura 3c Supondo que os pontos da figura sejam átomos do mesmo tipo, especifique uma rede, um conjunto de eixos primitivos e uma base.

é supérfluo e pode ser descartado). Uma célula é capaz de preencher todo o espaço através da repetição de operações de translação apropriadas. A célula primitiva é a célula de menor volume possível. Existem muitas formas de escolher os eixos primitivos e a célula primitiva para uma dada rede cristalina. O número de átomos em uma célula primitiva e em uma base primitiva é sempre o mesmo para uma dada estrutura cristalina.

Existe sempre um ponto da rede cristalina por célula primitiva. Se a célula primitiva é um paralelepípedo com pontos da rede cristalina nos oito vértices, cada ponto da rede é compartilhado por oito células e, portanto, o número total de pontos da rede por célula é um:  $8 \times \frac{1}{8} = 1$ . De acordo com a análise vetorial, o volume de um paralelepípedo de eixos  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  é

$$V_c = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|. \quad (3)$$

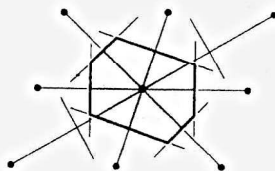
A base associada a uma célula primitiva é chamada de base primitiva. Nenhuma base possui menos átomos que uma base primitiva. Outra forma de escolher uma célula primitiva está indicada na Fig. 4. Este tipo de célula é chamado de **célula de Wigner-Seitz**.

### TIPOS FUNDAMENTAIS DE REDES

As redes cristalinas podem ser mapeadas em si próprias por translações  $\mathbf{T}$  e por várias outras operações de simetria. Uma operação de simetria típica é a de rotação em torno de um eixo que passa por um ponto da rede. Existem redes tais que eixos de rotação de primeira, segunda,



**Figura 4** Uma célula primitiva também pode ser determinada usando o seguinte método: (1) ligue todos os pontos da rede aos pontos vizinhos por segmentos de reta; (2) trace retas (ou planos, no caso tridimensional) passando pelo ponto médio dos segmentos de reta obtidos no item (1) e perpendiculares a esses segmentos. A superfície (ou volume, no caso tridimensional) definida desta forma é a célula primitiva de Wigner-Seitz.



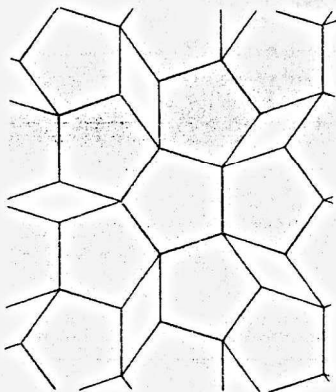
terceira, quarta e sexta ordem mapeiam a rede em si própria, o que corresponde a rotações de  $2\pi$ ,  $2\pi/2$ ,  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$ ,  $2\pi/6$  e múltiplos inteiros destas rotações. Estes eixos de rotação são representados pelos símbolos 1, 2, 3, 4 e 6.

Não existe nenhuma rede que seja mapeada em si própria por outras rotações, como  $2\pi/5$  e  $2\pi/7$  radianos. Uma molécula isolada pode ter qualquer grau de simetria rotacional, mas o mesmo não acontece com as redes periódicas. Podemos construir um cristal a partir de moléculas que possuam individualmente um eixo de rotação de quinta ordem, mas a rede cristalina não terá um eixo de rotação de quinta ordem. A Fig. 5 mostra o que acontece quando tentamos construir uma rede periódica com simetria rotacional de quinta ordem: os pentágonos não ocupam todo o espaço, o que mostra que não é possível combinar a simetria rotacional de quinta ordem com a periodicidade em relação a translações.

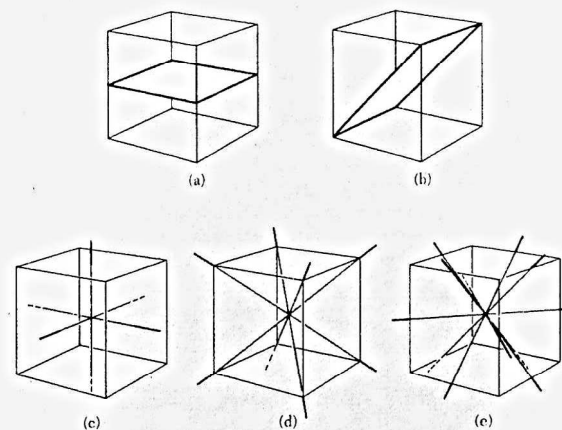
Grupo de ponto de uma rede cristalina é o conjunto de todas as operações de simetria que, ao serem aplicadas a um ponto da rede, mapeiam a rede em si própria. As rotações possíveis já foram indicadas. Podemos também ter reflexões especulares  $m$  em planos passando por pontos da rede. A operação de inversão é uma combinação de uma rotação de  $\pi$  radianos e uma reflexão em um plano perpendicular ao eixo de rotação; o efeito total é substituir  $\mathbf{r}$  por  $-\mathbf{r}$ . A Fig. 6 mostra os eixos e planos de simetria de um cubo.

### Redes Bidimensionais

A rede da Fig. 3a foi traçada usando eixos arbitrários  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ . Uma rede geral como esta é chamada de **rede oblíqua** e é invariante apenas em relação a rotações de  $\pi$  e  $2\pi$  em torno de um eixo passando por um ponto da rede. Entretanto, certas redes do tipo oblíquo podem ser invariantes em relação a rotações de  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$  ou  $2\pi/6$ , ou em relação a uma reflexão especular.



**Figura 5** Não é possível construir uma rede periódica com simetria rotacional de ordem cinco, porque não é possível ocupar um plano apenas com pentágonos, sem deixar espaços vazios.



**Figura 6** (a) Um plano de simetria paralelo às faces de um cubo. (b) Um plano de simetria paralelo às diagonais das faces de um cubo. (c) Os três eixos de simetria de quarta ordem de um cubo. (d) Os quatro eixos de simetria de terceira ordem de um cubo. (e) Os seis eixos de simetria de segunda ordem de um cubo.

Para construir uma rede que seja invariante em relação a estas novas operações, precisamos impor certas restrições aos eixos  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ . Existem quatro tipos diferentes de restrições, cada uma das quais leva ao que podemos chamar de **tipo especial de rede**. Assim, existem cinco tipos diferentes de redes bidimensionais, a rede oblíqua e as quatro redes especiais mostradas na Fig. 7. Os tipos diferentes de rede são chamados de **redes de Bravais**; dizemos que existem cinco redes de Bravais em duas dimensões.

### Redes Tridimensionais

No caso tridimensional, como mostra a Tabela 1, existem 14 tipos diferentes de rede, a rede geral, conhecida como triclínica, e 13 redes especiais. Por conveniência, estas redes foram agrupadas em sete sistemas: triclínico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal. A divisão em sistemas está indicada na tabela em termos das relações entre os eixos convencionais (isto é, não necessariamente primitivos) que descrevem as células. Assim, por exemplo, das células mostradas na Fig. 8, apenas a célula da rede *cs* é uma célula primitiva. Muitas vezes, é mais fácil observar as simetrias de um grupo de ponto usando uma célula não-primitiva.

Existem três redes no sistema cúbico: a rede cúbica simples (*cs*), a rede cúbica de corpo centrado (*ccc*) e a rede cúbica de faces centradas (*cfc*). A Tabela 2 mostra as características das três redes cúbicas. Uma célula primitiva da rede *ccc* aparece na Fig. 9 e os vetores de translação primitivos estão indicados na Fig. 10. Os vetores de translação primitivos da rede *cfc* são mostrados na Fig. 11. As células primitivas, por definição, contêm apenas um ponto da rede, mas a célula convencional da rede *ccc* contém dois pontos da rede e a célula da rede *cfc* contém quatro pontos da rede.

A posição de um ponto em uma célula é especificada por (2) em termos das coordenadas atômicas  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Cada coordenada é uma fração do comprimento do eixo correspondente,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , na direção do eixo, tomando como origem um dos vértices da célula. Assim, as coordenadas

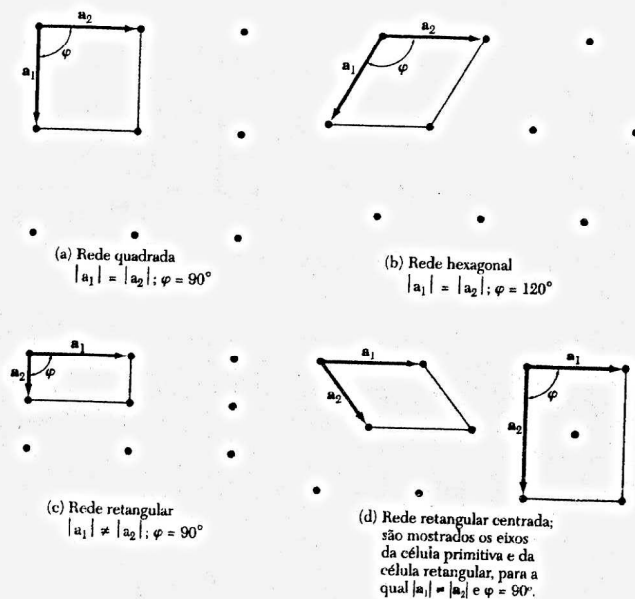


Figura 7 Quatro redes especiais bidimensionais.

Tabela 1 Os 14 tipos de redes cristalinas tridimensionais

Sistema	Número de redes	Condições para os eixos e ângulos das células convencionais
Triclínico	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrômbico	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

do centro de uma célula cúbica são  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  e as do centro das faces são  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ . No sistema hexagonal, a célula primitiva é um prisma reto de base romboédrica com um ângulo interno de  $120^\circ$ . A Fig. 12 mostra a relação entre a célula romboédrica e um prisma hexagonal.

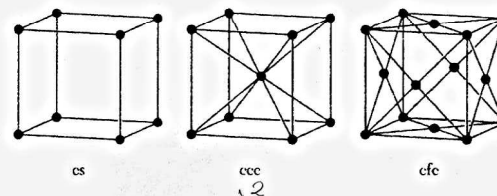
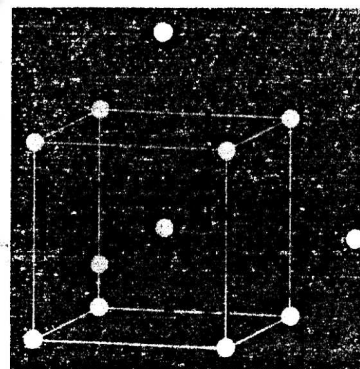
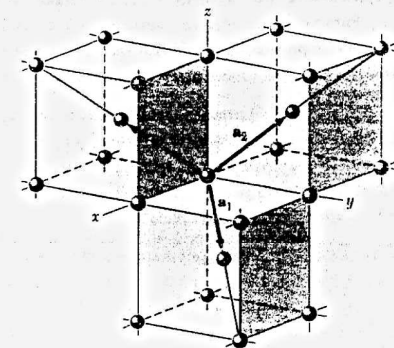


Figura 8 As três redes cúbicas. As células que aparecem na figura são as convencionais.

Tabela 2 Características das redes cúbicas

	Simple	De corpo centrado	De faces centradas
Volume da célula convencional	$a^3$	$a^3$	$a^3$
Pontos da rede por célula	1	2	4
Volume da célula primitiva	$a^3$	$\frac{1}{2}a^3$	$\frac{1}{4}a^3$
Pontos da rede por unidade de volume	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
Número de vizinhos mais próximos	6	8	12
Distância entre vizinhos mais próximos	$a$	$3^{1/2}a/2 = 0,866a$	$a/2^{1/2} = 0,707a$
Número de segundos vizinhos	12	6	6
Distância entre segundos vizinhos	$2^{1/2}a$	$a$	$a$
Fração de empacotamento*	$\frac{1}{6}\pi = 0,524$	$\frac{1}{6}\pi\sqrt{3} = 0,680$	$\frac{1}{6}\pi\sqrt{2} = 0,740$

\*Fração de empacotamento é a maior fração do volume disponível que pode ser preenchida por esferas rígidas.

Figura 9 Rede cúbica de corpo centrado, mostrando uma célula primitiva. A célula primitiva que aparece na figura é um romboedro de aresta  $a\sqrt{3}/2$ , o ângulo entre arestas adjacentes é  $109,28^\circ$ .Figura 10 Vetores de translação primitivos da rede cúbica de corpo centrado; estes vetores ligam o ponto da rede situado na origem a pontos situados no centro de três cubos. A célula primitiva é obtida completando o romboedro. Em termos da aresta  $a$  do cubo, os vetores de translação primitivos são

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}); & \mathbf{a}_2 &= \frac{1}{2}a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}); \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{1}{2}a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}). \end{aligned}$$

onde  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$  são vetores unitários.

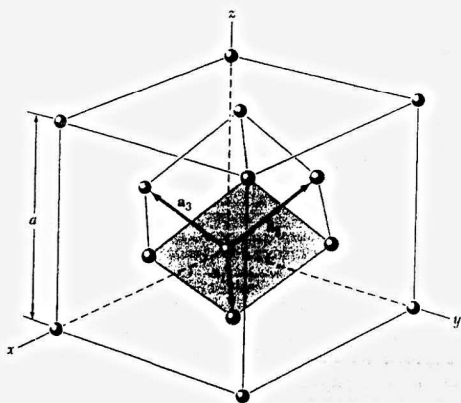


Figura 11 A célula primitiva romboédrica da rede cúbica de faces centradas. Vetores de translação primitivos  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$  ligam o ponto da rede situado na origem a pontos situados nos centros das faces de um cubo. Em termos da aresta do cubo, os vetores de translação primitivos são

$$a_1 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y}), \quad a_2 = \frac{1}{2}a(\hat{y} + \hat{z}), \quad a_3 = \frac{1}{2}a(\hat{z} + \hat{x})$$

de  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$  são vetores unitários.

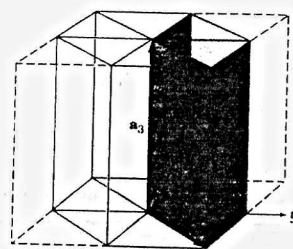


Figura 12 Relação entre a célula primitiva do sistema hexagonal (linhas grossas) e um prisma hexagonal. Note que  $a_1 = a_2 \neq a_3$ .

## ÍNDICES DOS PLANOS CRISTALINOS

A orientação de um plano cristalino é determinada por três pontos não-colineares pertencentes ao plano. Se cada um destes pontos pertence a um eixo cristalino diferente, o plano pode ser especificado através das coordenadas dos pontos em termos das constantes de rede  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ . Para facilitar a análise da estrutura dos cristais, porém, a orientação de um plano é geralmente expressa através de três índices, conhecidos como **índices de Miller**, calculados através da aplicação das seguintes regras (Fig. 13):

- Determine os pontos de interseção entre o plano e os eixos cristalinos em termos das constantes de rede  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ . Os eixos podem ser primitivos ou não.
- Calcule os recíprocos destes números e determine os três menores números inteiros que estejam na mesma proporção. Estes números, colocados entre parênteses ( $hkl$ ), são chamados de índices de Miller do plano.

Assim, por exemplo, no caso de um plano que intercepta os eixos cristalinos nos pontos 4, 1 e 2, os recíprocos são  $\frac{1}{4}$ ,  $1$  e  $\frac{1}{2}$  e os três menores números inteiros que estão na mesma proporção são 1, 4 e 2. Assim, os índices de Miller do plano são (142). No caso de um plano paralelo a um dos eixos cristalinos, o valor do índice correspondente a este eixo é 0. A Fig. 14 mostra os índices de Miller de alguns planos importantes de um cristal cúbico. Quando a coordenada do ponto de interseção é negativa, isto é indicado colocando um sinal negativo acima do índice correspondente. Os planos correspondentes às faces de um cristal cúbico, por exemplo, são (100), (010), (001), (100), (010) e (001). Grupos de planos com a mesma simetria são indicados colocando entre chaves os índices de Miller de um dos representantes do grupo: o grupo das faces do cubo é representado como {100}. Quando falamos do plano (200), estamos nos referindo a um plano paralelo ao plano (100), mas que intercepta o eixo  $a_1$  no ponto  $\frac{1}{2}a$ .

Figura 13 Este plano intercepta os eixos  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$  nos pontos  $3a_1$ ,  $2a_2$  e  $2a_3$ . Os recíprocos dos coeficientes de  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$  nos pontos de interseção são  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ . Os três menores números inteiros que estão na mesma proporção são 2, 3 e 3 e, portanto, os índices do plano são (233).

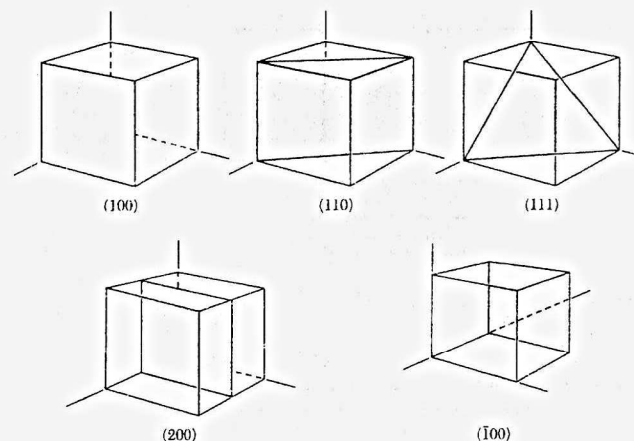
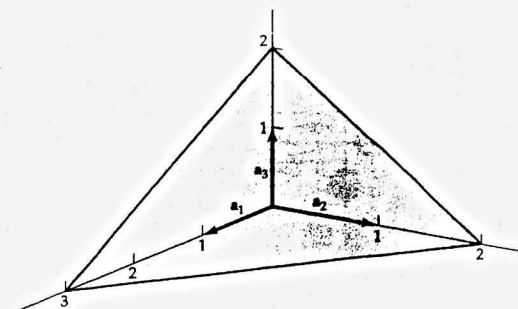


Figura 14 Índices de planos importantes de um cristal cúbico. O plano (200) é paralelo a (100) e a  $(\bar{1}00)$ .

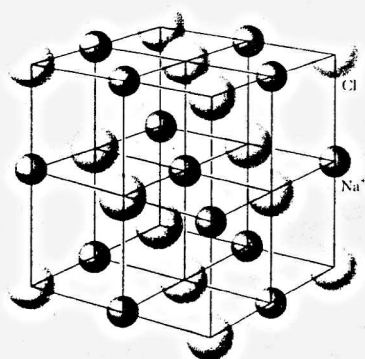
Os índices  $[uvw]$  de uma direção cristalina correspondem ao menor conjunto de números inteiros que estão na mesma proporção que as projeções sobre os eixos cristalinos de um vetor na direção desejada. Assim, a direção  $[100]$  corresponde ao eixo  $a_1$ , e a direção  $[0\bar{1}0]$  ao eixo  $-a_2$ . Nos cristais cúbicos, a direção  $[hkl]$  é perpendicular a um plano  $(hkl)$  com os mesmos índices, mas isto não se aplica aos outros sistemas cristalinos.

## ESTRUTURAS CRISTALINAS SIMPLES

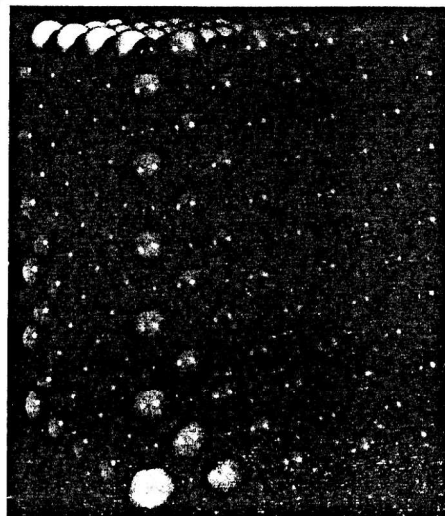
Vamos discutir agora algumas estruturas cristalinas simples de grande interesse prático: a do cloreto de sódio, a do cloreto de cério, a hexagonal compacta, a do diamante e a do sulfeto de zinco cúbico.

### Estrutura do Cloreto de Sódio

As Figs. 15 e 16 mostram a estrutura do cloreto de sódio (NaCl). A rede é cúbica de faces centradas; a base é formada por um íon  $\text{Na}^+$  e um íon  $\text{Cl}^-$ , separados por metade da



**Figura 15** Podemos construir a estrutura cristalina do cloreto de sódio dispondo alternadamente os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  em pontos de uma rede cúbica simples. Cada íon possui seis vizinhos mais próximos do tipo oposto. A rede cristalina é cúbica de faces centradas e a base é formada por um íon  $\text{Cl}^-$  na origem e um íon  $\text{Na}^+$  na posição  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ . A figura mostra uma célula cúbica convencional. Para tornar o desenho mais claro, os diâmetros dos íons foram reduzidos em relação às distâncias interatômicas.



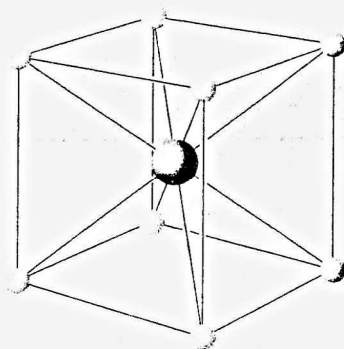
**Figura 16** Modelo de um cristal de cloreto de sódio. Os íons de sódio têm um diâmetro menor do que os íons de cloro. (Cortesia de A. N. Holden e P. Singer.)

diagonal de um cubo unitário. Existem quatro bases em cada cubo unitário, com átomos nas posições

$$\begin{array}{l} \text{Cl:} \quad 000; \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}0; \quad \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \quad 0\frac{1}{2}\frac{1}{2} \\ \text{Na:} \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \quad 00\frac{1}{2}; \quad 0\frac{1}{2}0; \quad \frac{1}{2}00. \end{array}$$



**Figura 17** Cristais naturais de sulfeto de chumbo,  $\text{PbS}$ , que possui a mesma estrutura cristalina que o  $\text{NaCl}$ . (Fotografia de S. Bursleson.)



**Figura 18** Estrutura do cloreto de cério. A rede cristalina é cúbica simples e a base é formada por um íon  $\text{Cs}^+$  na origem e um íon  $\text{Cl}^-$  no ponto  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ .

Cada átomo possui seis vizinhos mais próximos do tipo oposto. A tabela a seguir mostra alguns compostos que cristalizam com a mesma estrutura que o  $\text{NaCl}$ . A aresta do cubo,  $a$ , é dada em angstroms;  $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$ . A Fig. 17 mostra uma fotografia de cristais naturais de sulfeto de chumbo ( $\text{PbS}$ ), encontrados em Joplin, Missouri.

Cristal	$a$	Cristal	$a$
LiH	4,08 Å	AgBr	5,77 Å
MgO	4,20	PbS	5,92
MnO	4,43	KCl	6,29
NaCl	5,63	KBr	6,59

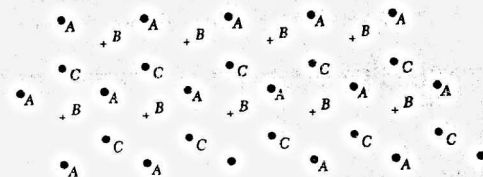
### Estrutura do Cloreto de Césio

A Fig. 18 mostra a estrutura do cloreto de cério ( $\text{CsCl}$ ). A rede é cúbica simples; a base é formada por um íon  $\text{Cs}^+$  e um íon  $\text{Cl}^-$ , situados nas coordenadas  $(0,0,0)$  e  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ . Cada átomo possui oito vizinhos mais próximos do tipo oposto. A tabela a seguir mostra alguns compostos que cristalizam com a mesma estrutura que o  $\text{CsCl}$ .

Cristal	$a$	Cristal	$a$
BeCu	2,70 Å	LiHg	3,29 Å
AlNi	2,88	$\text{NH}_4\text{Cl}$	3,87
CuZn (latão $\beta$ )	2,94	TlBr	3,97
CuPd	2,99	CsCl	4,11
AgMg	3,28	TlI	4,20

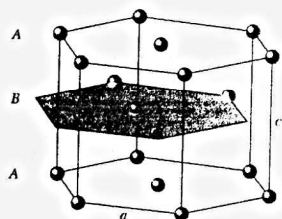
### Estrutura Hexagonal Compacta

Existe um número infinito de modos de distribuir esferas idênticas em um arranjo regular que minimize os espaços vazios (Fig. 19). Um destes modos corresponde à estrutura cúbica de faces centradas; outro, à estrutura hexagonal compacta (Fig. 20). A fração do volume total ocupada pelas esferas é 0,74 em ambos os casos. Nenhuma estrutura, regular ou não, permite um empacotamento mais denso.



**Figura 19** O desenho mostra uma camada de esferas, com centro nos pontos A, ocupando o máximo do espaço disponível. Uma segunda camada de esferas pode ser colocada acima da primeira, com os centros das esferas acima dos pontos B. Existem duas escolhas possíveis para a terceira camada: os centros das esferas podem ficar acima dos pontos A ou dos pontos C. Se os centros das esferas da terceira camada são colocados acima dos pontos A, a sequência de camadas é da forma  $ABABAB\ldots$  e a estrutura é hexagonal compacta. Se os centros das esferas da terceira camada são colocados acima dos pontos C, a sequência de camadas é  $ABCABCABC\ldots$  e a estrutura é cúbica de faces centradas.





**Figura 20** Estrutura hexagonal compacta. As posições dos átomos nesta estrutura não correspondem a uma rede cristalina. A rede cristalina é hexagonal simples e a base é formada por dois átomos iguais. As constantes de rede são  $a$  e  $c$ , com  $c = 2(2/3)^{1/2}a \approx 1,633 a$ .

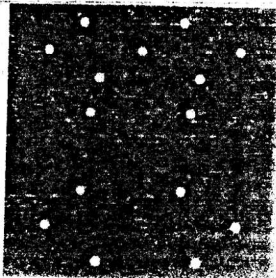
No arranjo mais compacto, as esferas de uma mesma camada  $A$  estão em contato com seis outras esferas. Esta camada pode servir como plano da base de uma estrutura hexagonal compacta (hc) ou como plano (111) de uma estrutura cfc. Uma segunda camada,  $B$ , pode ser acrescentada colocando as esferas de  $B$  em contato com três esferas da camada  $A$ , como nas Figs. 19 a 21. Uma terceira camada,  $C$ , pode ser acrescentada de duas formas. Obtemos a estrutura cfc se as esferas forem colocadas acima dos espaços vazios da primeira camada que não foram ocupados pelas esferas da camada  $B$ ; obtemos a estrutura hc se as esferas da terceira camada forem colocadas diretamente acima das esferas da camada  $A$ .

Em ambos os casos, cada átomo possui 12 vizinhos mais próximos. Se a energia de ligação (ou energia livre) dependesse apenas do número de ligações entre vizinhos mais próximos por átomo, não haveria diferença de energia entre as estruturas cfc e hc. A tabela a seguir mostra alguns compostos que cristalizam com uma estrutura próxima da hc (na estrutura hc,  $c/a = 2(2/3)^{1/2} \approx 1,633$ ).

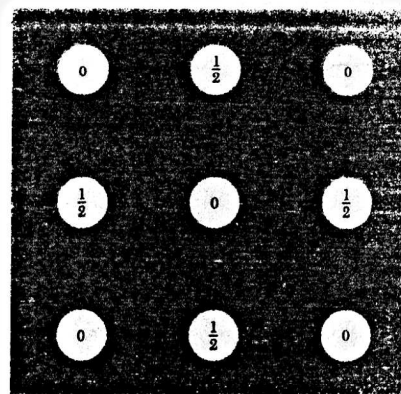
Cristal	$c/a$	Cristal	$c/a$	Cristal	$c/a$
He	1,633	Zn	1,861	Zr	1,594
Be	1,581	Cd	1,886	Gd	1,592
Mg	1,623	Co	1,622	Lu	1,586
Ti	1,586	Y	1,570		

### Estrutura do Diamante

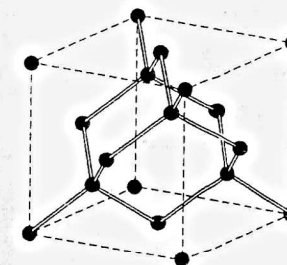
A estrutura do diamante é a mesma dos semicondutores silício e germânio e está relacionada à estrutura de vários compostos semicondutores binários. A rede cristalina do diamante é cúbica de faces centradas. A base é formada por dois átomos de carbono, situados nas coordenadas  $(0,0,0)$  e  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ , como mostra a Fig. 22. Como a célula convencional da rede cfc contém 4 pontos



**Figura 21** Na célula primitiva da estrutura hc,  $a_1 = a_2$  e os dois vetores fazem um ângulo de  $120^\circ$ . O eixo  $c$  (ou  $a_3$ ) é normal ao plano de  $a_1$  e  $a_2$ . Na estrutura hc ideal,  $c = 2(2/3)^{1/2}a \approx 1,633 a$ . Os dois átomos da base estão representados como círculos cheios. Um dos átomos está na origem e outro nas coordenadas  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ , ou seja, na posição  $r = \frac{1}{4}a_1 + \frac{1}{4}a_2 + \frac{1}{4}a_3$ .



**Figura 22** Posições atômicas na célula cúbica da estrutura do diamante projetada em uma das faces do cubo; as frações representam alturas acima da base, em unidades da aresta do cubo. Os pontos em 0 e  $\frac{1}{2}$  pertencem a uma rede cfc, enquanto os pontos em  $\frac{1}{4}$  e  $\frac{3}{4}$  pertencem a uma outra rede cfc, deslocada de um quarto da diagonal do cubo.



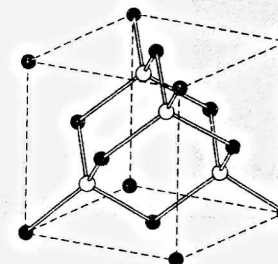
**Figura 23** Estrutura cristalina do diamante, mostrando as ligações tetraédricas dos átomos de carbono.

da rede, o cubo unitário convencional da estrutura do diamante contém  $2 \times 4 = 8$  átomos. Não existe nenhuma forma de escolher uma célula primitiva de tal forma que a base do diamante contenha apenas um átomo.

A Fig. 23 mostra as ligações tetraédricas dos átomos de carbono na estrutura do diamante. Cada átomo possui 4 vizinhos mais próximos e 12 segundos vizinhos. Esta estrutura não é muito compacta: a fração do volume total que seria ocupada por esferas rígidas é de apenas 0,34, o que corresponde a aproximadamente 46% do fator de empacotamento das estruturas cfc e hc. A estrutura do diamante é uma consequência do caráter direcional das ligações covalentes entre os elementos da coluna IV da tabela periódica. O carbono, o silício, o germânio e o estanho podem cristalizar na estrutura do diamante, com constantes de rede  $a = 3,567$ ;  $5,431$ ;  $5,657$  e  $6,489$  Å, respectivamente, onde  $a$  é a aresta da célula cúbica convencional.

### Estrutura do Sulfeto de Zinco Cúbico

A estrutura do diamante pode ser considerada como duas estruturas cfc deslocadas uma em relação à outra de um quarto da diagonal do cubo. A estrutura do sulfeto de zinco cúbico (blenda) corresponde ao caso em que átomos de Zn são colocados em uma das redes cfc e átomos de S são colocados na outra, como na Fig. 24. A célula convencional é cúbica. As coordenadas dos



**Figura 24** Estrutura cristalina do sulfeto de zinco cúbico.

átomos de Zn são 000;  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ;  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ; as coordenadas dos átomos de S são  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ;  $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ ;  $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ . A rede é cfc. Existem quatro bases por célula convencional. Cada átomo possui quatro vizinhos mais próximos do tipo oposto, situados nos vértices de um tetraedro regular.

A estrutura do diamante permite uma operação de inversão em relação ao ponto médio da reta que liga dois vizinhos mais próximos, mas a estrutura do ZnS cúbico não possui esta simetria. A tabela a seguir mostra alguns compostos que cristalizam com a mesma estrutura que o ZnS cúbico.

Cristal	<i>a</i>	Cristal	<i>a</i>
SiC	4,35Å	ZnSe	5,65Å
ZnS	5,41	GaAs	5,65
AlP	5,45	AlAs	5,66
GaP	5,45	InSb	6,46

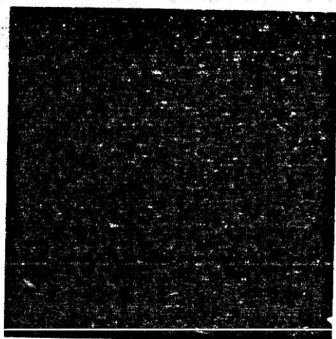
O fato de as constantes de rede de alguns destes compostos terem valores muito próximos, como as do AlP e do GaP e as do AlAs e GaAs, torna possível a construção de heteroestruturas (veja o Capítulo 17).

### OBSERVAÇÃO DIRETA DA ESTRUTURA ATÔMICA

Imagens diretas da estrutura cristalina podem ser obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. Talvez as imagens mais belas, porém, sejam as produzidas por microscopia de tunelamento. Em um microscópio de tunelamento (veja o Capítulo 18), a variação da corrente de tunelamento com a distância entre uma ponta de prova e um cristal é usada para mapear a superfície do cristal. A imagem da Fig. 25 foi obtida desta forma. O mesmo instrumento pode ser usado para montar uma estrutura cristalina bidimensional, átomo por átomo, em um substrato adequado.

### ESTRUTURAS CRISTALINAS NÃO-IDEAIS

O cristal ideal dos cristalógrafos clássicos é formado pela repetição periódica de unidades idênticas. Entretanto, não existe nenhuma prova de que o cristal ideal seja o estado de mínima energia de átomos idênticos, mesmo à temperatura do zero absoluto. Em temperaturas finitas, é provável que isto não seja verdade. Segue um exemplo.



**Figura 25** Imagem da superfície de uma amostra de platina a 4 K, obtida com um microscópio de tunelamento. A superfície é um plano (111) de uma estrutura cfc e a distância entre vizinhos mais próximos é 2,78 Å. (Cortesia de D. M. Eigler, IBM Research Division.)

### Empilhamento Aleatório e Politipia

As estruturas cfc e hc são feitas dos mesmos planos atômicos; a diferença está na ordem de empilhamento desses planos, que na estrutura cfc é do tipo ABCABC... e na estrutura hc é do tipo ABABAB... Existem estruturas nas quais a ordem de empilhamento dos planos é aleatória. Os materiais que apresentam este **empilhamento aleatório** podem ser considerados cristalinamente em duas dimensões e amorfos na terceira.

A **politipia** é caracterizada por uma sequência de empilhamento regular, mas de longo período. O exemplo mais conhecido é o sulfeto de zinco, ZnS, para o qual mais de 150 politipos foram observados, com uma periodicidade de até 360 camadas. Outro exemplo é o carbeto de silício, SiC, que pode apresentar mais de 45 sequências diferentes de empilhamento. O politipo de SiC conhecido como 393R possui uma célula primitiva com  $a = 3,079$  Å e  $c = 989,6$  Å. A maior célula unitária do SiC observada até hoje é composta por 594 camadas. O mecanismo que produz esta ordem cristalográfica de longo alcance não é uma força de longo alcance, mas está relacionado ao passo das discordâncias em espiral que surgem durante o crescimento do cristal (veja o Capítulo 21).

### ESTRUTURA CRISTALINA DOS ELEMENTOS

A Tabela 3 mostra a estrutura cristalina mais comum dos elementos. Os valores correspondentes de densidade, concentração atômica e distância entre vizinhos mais próximos aparecem na Tabela 4. Muitos elementos podem possuir duas ou mais estruturas diferentes, dependendo da temperatura e da pressão em que os cristais são formados. Às vezes duas estruturas coexistem na mesma temperatura e pressão, embora uma possa ser ligeiramente mais estável que a outra.

### RESUMO

- Uma rede cristalina é um conjunto de pontos relacionados entre si por um operador de translação da forma  $\mathbf{T} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3$ , onde  $u_1, u_2$  e  $u_3$  são números inteiros e  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  são os eixos cristalinos.
- Para formar um cristal, associamos a cada ponto da rede cristalina uma base composta por  $s$  átomos situados nas posições  $\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a}_1 + y_j\mathbf{a}_2 + z_j\mathbf{a}_3$ , com  $j = 1, 2, \dots, s$ . Podemos sempre escolher a origem do sistema de coordenadas de tal forma que a origem seja um ponto da rede cristalina e que  $0 \leq x_j \leq 1, y_j, z_j \leq 1$ .
- Os eixos  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  são primitivos se não existe nenhuma célula de volume menor que  $|\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|$  que seja capaz de reproduzir a estrutura do cristal.

### Problemas

1. **Ângulo entre ligações tetraédricas.** O ângulo entre as ligações tetraédricas do diamante é o mesmo que o ângulo entre as diagonais de um cubo (Fig. 10). Use os métodos de análise vetorial para determinar o valor deste ângulo.
2. **Índices de planos.** Considere os planos com índices (100) e (001); a rede é cfc e os índices são relativos à célula cúbica convencional. Quais são os índices destes planos em relação aos eixos primitivos da Fig. 11?
3. **Estrutura hexagonal compacta.** Mostre que a razão  $c/a$  para a estrutura hexagonal compacta é  $\left(\frac{8}{3}\right)^{1/2} \approx 1,633$ . Se a razão  $c/a$  é muito maior que este valor, isto indica que o empilhamento dos planos não é compacto.



## *Difração de Ondas e a Rede Recíproca*

### **DIFRAÇÃO DE ONDAS POR CRISTAIS**

A lei de Bragg

### **AMPLITUDE DA ONDA ESPALHADA**

Análise de Fourier

Vetores da rede recíproca

Condições de difração

Equações de Laue

### **ZONAS DE BRILLOUIN**

Rede recíproca da rede cs

Rede recíproca da rede ccc

Rede recíproca da rede cfc

### **ANÁLISE DE FOURIER DA BASE**

Fator de estrutura da rede ccc

Fator de estrutura da rede cfc

Fator de forma atômico

### **RESUMO**

### **PROBLEMAS**

1. Distância interplanar
2. Rede hexagonal
3. Volume da zona de Brillouin
4. Largura de um máximo de difração
5. Fator de estrutura do diamante
6. Fator de forma do hidrogênio atômico
7. Linha diatômica



## DIFRAÇÃO DE ONDAS POR CRISTAIS

### A Lei de Bragg

A estrutura dos cristais pode ser estudada através da difração de fótons, nêutrons e elétrons (Fig. 1). A difração depende da estrutura do material e do comprimento de onda utilizado. No caso de comprimentos de onda na faixa do espectro visível, como 5000 Å, muito maiores, portanto, que a constante de rede do cristal, a superposição das ondas espalhadas elasticamente pelos átomos do material produz um único feixe difratado que obedece às leis da difração ótica clássica. Quando o comprimento de onda é da mesma ordem ou menor que a constante de rede, porém, podem surgir feixes difratados em diferentes direções.

O físico australiano W. L. Bragg apresentou uma explicação simples para este fenômeno. Suponha que as ondas incidentes sejam refletidas specularmente por planos paralelos de átomos do cristal, com cada plano refletindo apenas uma pequena parte da radiação, como um espelho parcialmente transparente. Na reflexão specular, o ângulo de reflexão é igual ao ângulo de incidência. Os feixes difratados são observados nas direções em que as reflexões de planos paralelos de átomos interferem construtivamente, como na Fig. 2. Vamos supor que o espalhamento é elástico, caso em que a energia da onda refletida é igual à energia da onda incidente.

Considere uma família de planos paralelos separados por uma distância  $d$ . A diferença de percurso entre os raios refletidos por planos vizinhos é  $2d \sin \theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo de incidência. Os raios refletidos pelos diferentes planos interferem construtivamente quando a diferença de percurso é igual a um número inteiro  $n$  de comprimentos de onda  $\lambda$ , ou seja, quando

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (1)$$

Esta é a lei de Bragg, que é satisfeita apenas para comprimentos de onda  $\lambda \leq 2d$ .

Embora a reflexão de cada plano seja specular, é apenas para certos valores de  $\theta$  que as reflexões de todos os planos paralelos se somam em fase para formar um feixe difratado intenso. Se cada plano fosse perfeitamente refletor, todo o feixe incidente seria refletido pelo plano mais próximo da superfície e radiações de qualquer comprimento de onda seriam refletidas. Entretanto, cada plano reflete apenas 0,1% a 0,001% da radiação incidente, de modo que  $10^3$  a  $10^5$  planos podem contribuir para a formação do feixe difratado. A reflexão por um único plano atômico será discutida no Capítulo 17, quando tratarmos da física das superfícies.

A lei de Bragg é uma consequência da periodicidade da rede cristalina. Observe que a lei não se refere à base associada à rede. Vamos ver, porém, que é a composição da base que determina a intensidade relativa dos feixes difratados. As reflexões de Bragg de um monocristal aparecem na Fig. 3 e as de um pó na Fig. 4.

### AMPLITUDE DA ONDA ESPALHADA

A equação (1), proposta por Bragg, estabelece apenas a condição para que haja interferência construtiva entre as ondas espalhadas pelos pontos da rede cristalina. Para determinar a intensidade relativa dos vários feixes difratados, precisamos conhecer o poder de espalhamento dos átomos que compõem a base, que depende, por sua vez, da distribuição espacial dos elétrons dentro de cada célula.

### Análise de Fourier

Como vimos, um cristal é invariante em relação a qualquer translação da forma  $\mathbf{T} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3$ , onde  $u_1, u_2$  e  $u_3$  são números inteiros e  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  são os eixos do cristal. Qualquer

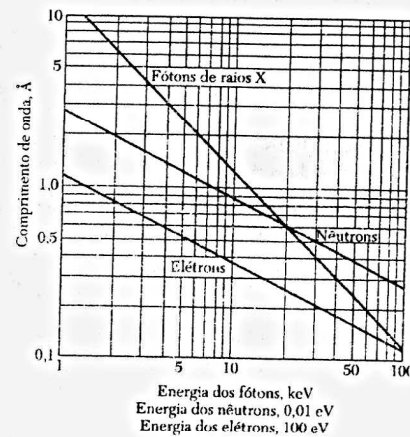


Figura 1 Comprimento de onda em função da energia para fótons, nêutrons e elétrons.

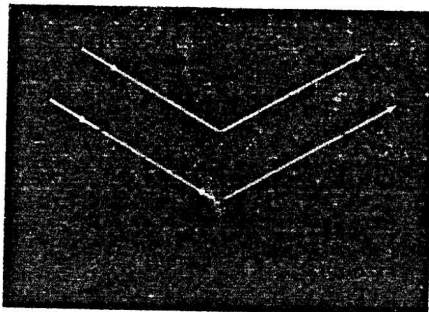


Figura 2 Ilustração da lei de Bragg  $2d \sin \theta = n\lambda$ , onde  $d$  é a distância entre planos paralelos adjacentes e  $2m$  é a diferença de fase entre os feixes refletidos por dois planos paralelos adjacentes. Os planos refletivos não têm nada a ver com a superfície da amostra.



Substituindo (5) em (10), temos:

$$n_p = a^{-1} \sum_{p'} n_{p'} \int_0^a dx \exp[i2\pi(p' - p)x/a]. \quad (11)$$

Para  $p' \neq p$ , o valor da integral é

$$\frac{a}{i2\pi(p' - p)} (e^{i2\pi(p' - p)} - 1) = 0,$$

já que  $p' - p$  é um número inteiro e  $\exp[i2\pi(\text{inteiro})] = 1$ . No caso do termo  $p' = p$ , o integrando é  $\exp(i0) = 1$  e o valor da integral é  $a$ ; assim,  $n_p = a^{-1} n_p a = n_p$ , que é uma identidade e, portanto, (10) é uma identidade.

Como em (10), a inversão de (9) leva a

$$n_{\mathbf{G}} = V_c^{-1} \int_{\text{célula}} dV n(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}). \quad (12)$$

onde  $V_c$  é o volume de uma célula do cristal.

### Vetores da Rede Recíproca

Para continuar a análise de Fourier da concentração de elétrons, precisamos determinar os vetores  $\mathbf{G}$  do somatório de Fourier  $\sum n_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$ , como em (9). Um método elegante, embora um pouco abstrato, de resolver este problema começa com a determinação dos eixos  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  e  $\mathbf{b}_3$  da **rede recíproca**, através das seguintes expressões:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}. \quad (13)$$

Os fatores de  $2\pi$  não são usados pelos cristalógrafos, mas são convenientes nos estudos de física do estado sólido.

Se  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  são vetores primitivos da rede cristalina,  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  e  $\mathbf{b}_3$  são **vetores primitivos da rede recíproca**. Cada um dos vetores definidos por (13) é perpendicular a dois eixos da rede cristalina. Assim,  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  e  $\mathbf{b}_3$  possuem a seguinte propriedade:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (14)$$

onde  $\delta_{ij} = 1$  para  $i = j$  e  $\delta_{ij} = 0$  para  $i \neq j$ .

Os pontos da rede recíproca são dados pelo conjunto de vetores

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3, \quad (15)$$

onde  $v_1$ ,  $v_2$  e  $v_3$  são números inteiros. Todo vetor  $\mathbf{G}$  com esta forma é um vetor da **rede recíproca**.

Os vetores  $\mathbf{G}$  da série de Fourier (9) são justamente os vetores da rede recíproca (15), pois nesse caso a representação em série de Fourier da concentração de elétrons apresenta a invariância desejada em relação a qualquer translação  $\mathbf{T} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3$ . Para mostrar que isto é verdade, basta observar que, de acordo com (9),

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}). \quad (16)$$

Acontece que  $\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}) = 1$ , já que

$$\begin{aligned} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}) &= \exp[i(v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3) \cdot (u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3)] \\ &= \exp[i2\pi(v_1 u_1 + v_2 u_2 + v_3 u_3)]. \end{aligned} \quad (17)$$

O argumento da exponencial tem a forma de  $2\pi i$  vezes um número inteiro, já que  $v_1 u_1 + v_2 u_2 + v_3 u_3$ , sendo a soma de produtos de números inteiros, é necessariamente um número inteiro. Assim, de acordo com (9), temos a invariância desejada,  $n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \sum n_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$ .

A todo cristal podem ser associadas duas redes, uma rede cristalina e uma rede recíproca. A figura de difração de um cristal constitui, como veremos daqui a pouco, um mapa da rede recíproca. Uma imagem ao microscópio, por outro lado, se puder ser obtida com resolução suficiente, é um mapa da rede cristalina. As duas redes estão relacionadas pelas Eqs. (13). Quando fazemos girar um cristal em um porta-amostras, fazemos girar a rede cristalina (também chamada de **rede direta**) e a rede recíproca.

Os vetores da rede direta têm dimensões de comprimento; os vetores da rede recíproca têm dimensões de  $1/\text{comprimento}$ . A rede recíproca é uma rede no espaço de Fourier associado ao cristal. Esta afirmação será justificada mais adiante. Vetores de onda são sempre desenhados no espaço de Fourier, de modo que qualquer ponto do espaço de Fourier representa uma onda, mas os pontos definidos pelo conjunto de vetores  $\mathbf{G}$  associados a uma estrutura cristalina têm um significado especial.

### Condições de Difração

**Teorema.** O conjunto de vetores  $\mathbf{G}$  da rede recíproca determina todas as reflexões possíveis da radiação incidente.

Vemos na Fig. 6 que a diferença entre os fatores de fase é  $\exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}]$  para feixes espalhados por elementos de volume cujo afastamento é  $\mathbf{r}$ . Os vetores de onda dos feixes incidente e difratado são  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$ . Suponhamos que a amplitude da onda espalhada por um elemento de volume seja proporcional à concentração local de elétrons,  $n(\mathbf{r})$ . A amplitude total da onda espalhada da direção de  $\mathbf{k}'$  é proporcional à integral para todo o cristal de  $n(\mathbf{r}) dV$  vezes o fator de fase  $\exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}]$ .

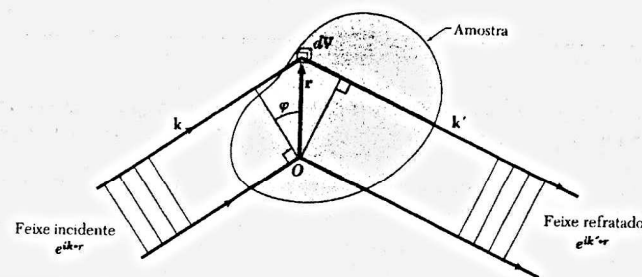
Em outras palavras, a amplitude do vetor campo elétrico ou campo magnético na onda eletromagnética espalhada é proporcional à integral a seguir, que define uma grandeza  $F$  conhecida como **amplitude de espalhamento**:

$$F = \int dV n(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}] = \int dV n(\mathbf{r}) \exp(-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (18)$$

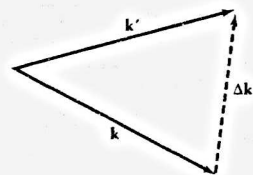
onde  $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = -\Delta\mathbf{k}$ , ou

$$\mathbf{k} + \Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' \quad (19)$$

onde  $\Delta\mathbf{k}$  é a variação do vetor de onda, que recebe o nome de **vetor de espalhamento** (Fig. 7). Somamos  $\Delta\mathbf{k}$  a  $\mathbf{k}$  para obter  $\mathbf{k}'$ , o vetor de onda do feixe refratado.



**Figura 6** A diferença de percurso da onda incidente  $\mathbf{k}$  nos pontos  $O$  e  $\mathbf{r}$  é  $r \sin \phi$  e a diferença de fase é  $(2\pi \sin \phi)/\lambda$ , que é igual a  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ . Para a onda difratada, a diferença de fase é  $-\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}$ . A diferença de fase total é  $(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}$  e a onda espalhada pela região  $dV$  no entorno do ponto  $\mathbf{r}$  tem um fator de fase  $\exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}]$  em relação à onda espalhada por um elemento de volume no entorno da origem  $O$ .



**Figura 7** Definição de um vetor de espalhamento  $\Delta \mathbf{k}$  tal que  $\mathbf{k} + \Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}'$ . No espalhamento elástico,  $k' = k$ . Além disso, as únicas ondas difratadas por uma rede periódica que têm uma intensidade significativa são aquelas para as quais  $\Delta \mathbf{k}$  coincide com um vetor  $\mathbf{G}$  da rede recíproca.

Introduzimos em (18) as componentes de Fourier (9) de  $n(\mathbf{r})$  para obter a amplitude de espalhamento

$$F = \sum_{\mathbf{G}} \int dV n_{\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{G} - \Delta \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (20)$$

Quando o vetor de espalhamento  $\Delta \mathbf{k}$  é igual a um dos vetores da rede recíproca,

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}, \quad (21)$$

o argumento da exponencial se anula e  $F = V n_{\mathbf{G}}$ . É relativamente fácil (Problema 4) mostrar que  $F$  se torna extremamente pequeno quando a diferença entre  $\Delta \mathbf{k}$  e um dos vetores da rede recíproca é significativa.

No espalhamento elástico de um fóton, a energia do fóton  $\hbar\omega$  é conservada e, portanto, a frequência  $\omega' = ck'$  do feixe espalhado é igual à frequência do feixe incidente. Assim, os valores de  $k$  e  $k'$  são iguais a  $k^2 = k'^2$ , uma igualdade que vale também para o espalhamento elástico de elétrons e nêutrons. De acordo com (21),  $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$  ou  $\mathbf{k} + \mathbf{G} = \mathbf{k}'$ . Isto significa que a **condição de difração** pode ser escrita na forma  $(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 = k^2$  ou

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2 = 0. \quad (22)$$

Este é o principal resultado da teoria do espalhamento elástico de ondas por uma rede periódica. Se  $\mathbf{G}$  é um vetor da rede recíproca,  $-\mathbf{G}$  também o é, e com esta substituição podemos escrever (22) na forma

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2. \quad (23)$$

Esta expressão é usada freqüentemente como a condição para que haja difração.

A Eq. (23) constitui outra forma de expressar a lei de Bragg (1). De acordo com o resultado do Problema 1, a distância  $d(hkl)$  entre planos paralelos do cristal que são perpendiculares à direção  $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$  é  $d(hkl) = 2\pi/|\mathbf{G}|$ . Assim, a condição  $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2$  pode ser escrita como

$$2(2\pi/\lambda) \sin \theta = 2\pi/d(hkl),$$

ou  $2d(hkl) \sin \theta = \lambda$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre o feixe incidente e o plano responsável pela refração.

Os números inteiros  $h$ ,  $k$  e  $l$  que definem o vetor  $\mathbf{G}$  não são necessariamente iguais aos índices do plano responsável pela refração, já que  $h$ ,  $k$  e  $l$  podem ter um fator  $n$  em comum, enquanto na definição dos índices de Miller os fatores comuns são eliminados (veja o Capítulo 1). Assim, obtemos a lei de Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (24)$$

onde  $d$  é a distância entre planos paralelos adjacentes com índices  $h/n$ ,  $k/n$  e  $l/n$ .

### Equações de Laue

A Eq. (21) da teoria da difração,  $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$ , pode ser expressa de outra forma, para dar origem às chamadas equações de Laue. Estas equações são importantes por causa da sua interpretação

geométrica. Tomando os produtos escalares tanto de  $\Delta \mathbf{k}$  e  $\mathbf{G}$  sucessivamente com  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  por ambos os membros da equação e usando (14) e (15), obtemos:

$$\mathbf{a}_1 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi v_1; \quad \mathbf{a}_2 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi v_2; \quad \mathbf{a}_3 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi v_3. \quad (25)$$

Estas equações têm uma interpretação geométrica simples. De acordo com a primeira equação,  $\mathbf{a}_1 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi v_1$ , o vetor  $\Delta \mathbf{k}$  está situado na superfície de um cone cujo eixo é a direção de  $\mathbf{a}_1$ . De acordo com a segunda e a terceira equações, o vetor também está situado nas superfícies de cones cujos eixos são as direções de  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$ . Assim, para satisfazer às três equações,  $\Delta \mathbf{k}$  deve estar na interseção de **três** cones, uma condição difícil de satisfazer.

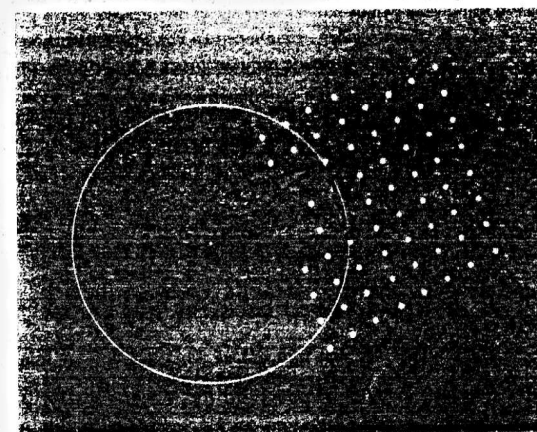
A Fig. 8 mostra uma bela construção, conhecida como **esfera de Ewald**, que ajuda a visualizar a condição de difração em três dimensões.

### ZONAS DE BRILLOUIN

Foi o físico francês Léon Brillouin que formulou a condição de difração mais usada na física do estado sólido, ou seja, na descrição da teoria das bandas de energia dos elétrons e de outros tipos de excitações elementares. Uma zona de Brillouin é definida como uma célula primitiva de Wigner-Seitz na rede recíproca. (A construção na rede direta aparece na Fig. 1.4.) A zona de Brillouin permite uma interpretação geométrica imediata da condição de difração  $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2$  da Eq. (23). Dividindo ambos os membros por 4, obtemos:

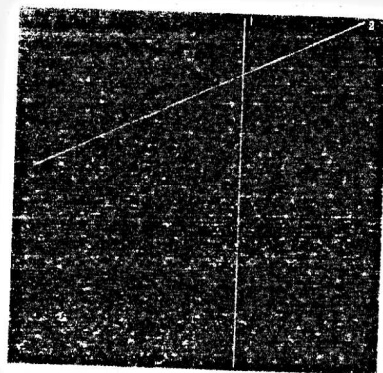
$$\mathbf{k} \cdot \left(\frac{1}{2}\mathbf{G}\right) = \left(\frac{1}{2}G\right)^2. \quad (26)$$

Vamos agora trabalhar no espaço recíproco, ou seja, no espaço dos  $\mathbf{k}$  e dos  $\mathbf{G}$ . Escolhemos um vetor  $\mathbf{G}$  que ligue a origem a um ponto da rede recíproca. Traçamos um plano perpendicular ao vetor  $\mathbf{G}$ , passando pelo seu ponto médio. Este plano pertence à superfície de uma zona de Brillouin (Fig. 9a). Um feixe de radiação incidente no cristal será difratado se seu vetor de onda  $\mathbf{k}$  tiver um módulo e uma direção que satisfaçam a Eq. (26). Nesse caso, o feixe será difratado

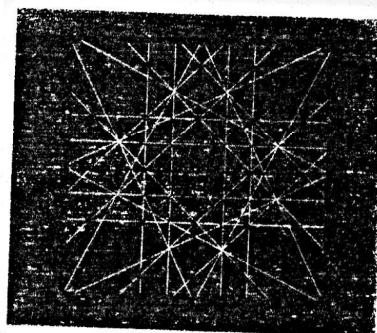


**Figura 8** Os pontos do lado direito da figura são pontos da rede recíproca do cristal. O vetor  $\mathbf{k}$  é traçado na direção do feixe incidente e a origem é escolhida para que o vetor  $\mathbf{k}$  termine em um ponto da rede recíproca. Desenha-se uma esfera de raio  $k = 2\pi/\lambda$  com o centro na origem. Um feixe difratado será formado se a superfície desta contiver qualquer outro ponto da rede recíproca. A superfície esférica mostrada na figura contém um ponto ligado à extremidade de  $\mathbf{k}$  pelo vetor  $\mathbf{G}$  da rede recíproca. O feixe é difratado na direção  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ . O ângulo  $\theta$  é o ângulo de Bragg da Fig. 2. Esta construção foi proposta pela primeira vez pelo físico alemão P. P. Ewald.





**Figura 9a** Pontos da rede recíproca nas proximidades do ponto  $O$ , a origem da rede recíproca. O vetor da rede recíproca  $G_1$  liga o ponto  $O$  ao ponto  $C$ ; o vetor  $G_2$  liga o ponto  $O$  ao ponto  $D$ . Os planos 1 e 2 são os planos bissetores de  $G_1$  e  $G_2$ , respectivamente. Qualquer vetor ligando a origem ao plano 1, como  $k_1$ , satisfaz a condição de difração  $k_1 \cdot (\frac{1}{2}G_1) = (\frac{1}{2}G_1)^2$ . Qualquer vetor ligando a origem ao plano 2, como  $k_2$ , satisfaz a condição de difração  $k_2 \cdot (\frac{1}{2}G_2) = (\frac{1}{2}G_2)^2$ .



**Figura 9b** Rede recíproca quadrada; os vetores da rede recíproca estão representados por linhas pretas. As linhas brancas são retas perpendiculares aos vetores da rede recíproca, passando por seus pontos médios. O quadrado central é o menor volume que contém a origem e é limitado inteiramente por linhas brancas. Este quadrado é a célula primitiva de Wigner-Seitz da rede recíproca e corresponde à primeira zona de Brillouin.

na direção  $\mathbf{k} - \mathbf{G}$ , como mostra a Eq. (19) com  $\Delta\mathbf{k} = -\mathbf{G}$ . Assim, a construção de Brillouin revela todos os vetores de onda  $\mathbf{k}$  que podem ser difratados pelo cristal.

O conjunto de planos perpendiculares ao ponto médio dos vetores da rede recíproca é importante para a teoria da propagação de ondas em cristais, já que qualquer onda cujo vetor de onda termina em um desses planos satisfaz a condição de difração. Estes planos dividem o espaço recíproco de um cristal em regiões, como mostra a Fig. 9b para uma rede quadrada. O quadrado central é a célula de Wigner-Seitz da rede recíproca e é, portanto, uma célula primitiva desta rede.

A célula central da rede recíproca tem uma importância especial na teoria dos sólidos e é conhecida como primeira zona de Brillouin. A primeira zona de Brillouin é o menor volume limitado por planos perpendiculares ao ponto médio de vetores da rede recíproca traçados a partir da origem. As Figs. 10 e 11 mostram dois exemplos.

Historicamente, as zonas de Brillouin não fazem parte dos recursos usados pelos cristalógrafos para analisar a estrutura dos materiais, mas são importantes para a análise das bandas de energia dos elétrons em cristais.

### Rede Recíproca da Rede cc

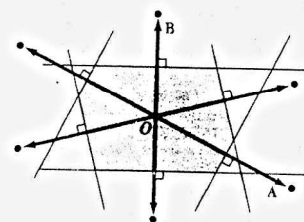
Os vetores translação primitivos de uma rede cúbica simples podem ser tomados como

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x}; \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{y}; \quad \mathbf{a}_3 = a\hat{z}. \quad (27a)$$

Onde  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$  são vetores unitários mutuamente ortogonais. O volume da célula é  $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = a^3$ . Os vetores primitivos de translação da rede recíproca podem ser obtidos com o auxílio de (13):

$$\mathbf{b}_1 = (2\pi/a)\hat{x}; \quad \mathbf{b}_2 = (2\pi/a)\hat{y}; \quad \mathbf{b}_3 = (2\pi/a)\hat{z}. \quad (27b)$$

Assim, a rede recíproca também é uma rede cúbica simples; a constante de rede é  $2\pi/a$ .



**Figura 10** Construção da primeira zona de Brillouin para uma rede oblíqua bidimensional. Primeiro desenhamos os vetores que ligam a origem  $O$  a pontos próximos da rede recíproca. Em seguida, traçamos retas perpendiculares a estes vetores passando pelos seus pontos médios. A menor região que contém a origem e é limitada por estas retas é a primeira zona de Brillouin.

Os limites da primeira zona de Brillouin são planos perpendiculares aos vetores da rede recíproca  $\pm\mathbf{b}_1$ ,  $\pm\mathbf{b}_2$  e  $\pm\mathbf{b}_3$  e passando pelos pontos médios desses vetores, dados pelas seguintes equações:

$$\pm\frac{1}{2}\mathbf{b}_1 = \pm(\pi/a)\hat{x}; \quad \pm\frac{1}{2}\mathbf{b}_2 = \pm(\pi/a)\hat{y}; \quad \pm\frac{1}{2}\mathbf{b}_3 = \pm(\pi/a)\hat{z}. \quad (28)$$

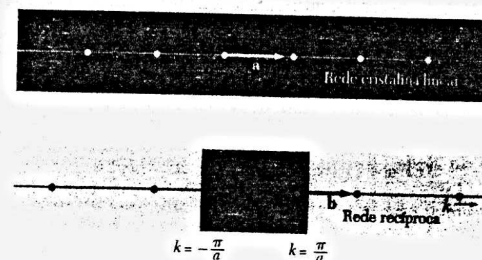
Os seis planos definem um cubo de aresta  $2\pi/a$  e volume  $(2\pi/a)^3$ ; este cubo é a primeira zona de Brillouin da rede cúbica simples.

### Rede Recíproca da Rede ccc

Os vetores de translação primitivos da rede cúbica de corpo centrado (Fig. 12) são

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}); \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}); \quad \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}), \quad (29)$$

onde  $a$  é a aresta do cubo convencional e  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$  são vetores unitários paralelos às arestas do cubo. O volume da célula primitiva é



**Figura 11** Cristal unidimensional e sua rede recíproca. O vetor de translação primitivo de rede recíproca é  $\mathbf{b}$ , cujo módulo é  $2\pi/a$ . Os menores vetores da rede recíproca traçados a partir da origem são  $\mathbf{b}$  e  $-\mathbf{b}$ . Os pontos médios destes vetores, que estão situados nos pontos  $k = \pi/a$  e  $k = -\pi/a$ , constituem os limites da primeira zona de Brillouin.

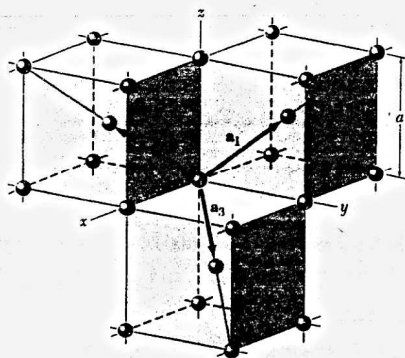


Figura 12 Vetores primitivos da rede cúbica de corpo centrado.

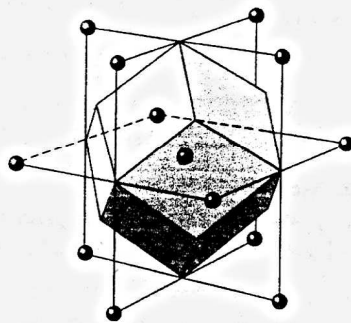


Figura 13 Primeira zona de Brillouin da rede cúbica de corpo centrado. O sólido é um dodecaedro rômbico.

$$V = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3| = \frac{1}{2} a^3. \quad (30)$$

Os vetores primitivos de translação da rede recíproca podem ser obtidos com o auxílio de (13):

$$\mathbf{b}_1 = (2\pi/a)(\hat{y} + \hat{z}); \quad \mathbf{b}_2 = (2\pi/a)(\hat{x} + \hat{z}); \quad \mathbf{b}_3 = (2\pi/a)(\hat{x} + \hat{y}). \quad (31)$$

Observe que os vetores da Eq. (31) são vetores primitivos de uma rede cfc, Eq. (34), e, portanto, a rede cfc é a rede recíproca da rede ccc.

O vetor de translação geral desta rede recíproca é dado por

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3 = (2\pi/a)[(v_2 + v_3)\hat{x} + (v_1 + v_3)\hat{y} + (v_1 + v_2)\hat{z}]. \quad (32)$$

onde  $v_1, v_2$  e  $v_3$  são números inteiros.

Os vetores de translação de menor módulo são os seguintes 12 vetores (todas as escolhas de sinal são independentes):

$$(2\pi/a)(\pm\hat{y} \pm \hat{z}); \quad (2\pi/a)(\pm\hat{x} \pm \hat{z}); \quad (2\pi/a)(\pm\hat{x} \pm \hat{y}). \quad (33)$$

Uma célula primitiva da rede recíproca é o paralelepípedo formado pelos vetores  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  e  $\mathbf{b}_3$  da Eq. (31). O volume desta célula no espaço recíproco é  $\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3 = 2(2\pi/a)^3$ . A célula contém apenas um ponto da rede recíproca, já que os pontos situados nos oito vértices são compartilhados por oito paralelepípedos (veja a Fig. 12).

Outra célula primitiva da rede recíproca é a célula de Wigner-Seitz, que é também a primeira zona de Brillouin, limitada por planos perpendiculares aos 12 vetores da Eq. (33) passando pelos seus pontos médios. Esta célula é um sólido regular de 12 faces, o dodecaedro rômbico (Fig. 13).

### Rede Recíproca da Rede cfc

Os vetores de translação primitivos da rede cúbica de faces centradas (Fig. 14) são

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(\hat{y} + \hat{z}); \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{z}); \quad \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y}). \quad (34)$$

O volume da célula primitiva é

$$V = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3| = \frac{1}{4}a^3. \quad (35)$$

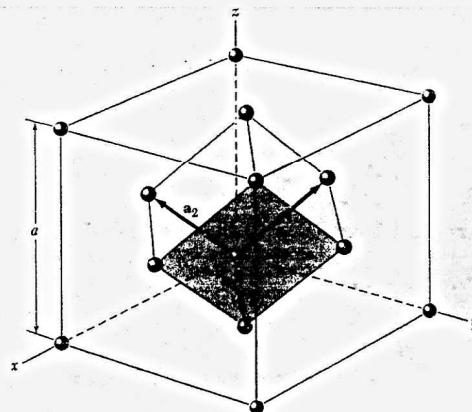


Figura 14 Vetores primitivos da rede cúbica de faces centradas.

Os vetores primitivos de translação da rede recíproca podem ser obtidos com o auxílio de (13):

$$\mathbf{b}_1 = (2\pi/a)(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}); \quad \mathbf{b}_2 = (2\pi/a)(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}); \quad \mathbf{b}_3 = (2\pi/a)(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}). \quad (36)$$

Observe que os vetores da Eq. (36) são vetores primitivos de uma rede ccc, Eq. (29) e, portanto, a rede ccc é a rede recíproca da rede cfc. O volume da célula primitiva da rede recíproca é  $4(2\pi/a)^3$ .

Os vetores de translação de menor módulo são os seguintes 8 vetores (todas as escolhas de sinal são independentes):

$$(2\pi/a)(\pm\hat{x} \pm \hat{y} \pm \hat{z}). \quad (37)$$

Os limites da célula de Wigner-Seitz da rede recíproca são determinados parcialmente pelos oito planos perpendiculares a estes vetores, passando pelos seus pontos médios. Entretanto, o octaedro assim formado é interceptado por planos bissetores de seis outros vetores da rede recíproca:

$$(2\pi/a)(\pm 2\hat{x}); \quad (2\pi/a)(\pm 2\hat{y}); \quad (2\pi/a)(\pm 2\hat{z}). \quad (38)$$

É fácil demonstrar que estes vetores pertencem à rede recíproca. O vetor  $(2\pi/a)(2\hat{x})$ , por exemplo, é a soma de  $\mathbf{b}_2$  e  $\mathbf{b}_3$ . O resultado da interseção dos planos bissetores dos vetores da Eq. (38) com o octaedro formado pelos planos bissetores dos vetores da Eq. (37) é um octaedro truncado como os que aparecem na Fig. 15; qualquer um dos dois pode ser tomado como sendo a primeira zona de Brillouin.

### ANÁLISE DE FOURIER DA BASE

Quando a condição de difração  $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$  da Eq. (21) é satisfeita, a amplitude de espalhamento (18) para um cristal com  $N$  células assume a forma

$$F_{\mathbf{G}} = N \int_{\text{célula}} dV n(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) = N S_{\mathbf{G}}. \quad (39)$$

A grandeza  $S_{\mathbf{G}}$ , conhecida como **fator de estrutura**, é definida como uma integral para uma única célula, com  $\mathbf{r} = 0$  em um dos vértices.

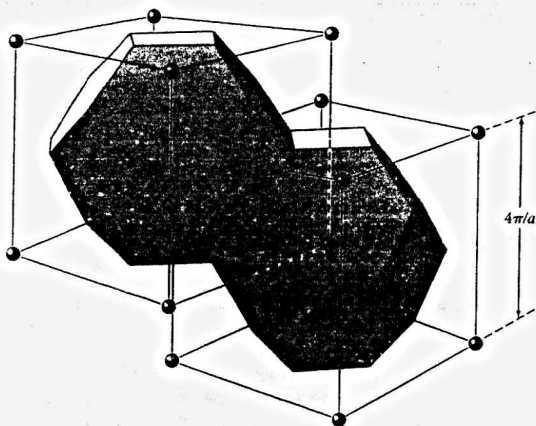


Figura 15 Zonas de Brillouin da rede cúbica de faces centradas. Os sólidos são octaedros truncados.

Muitas vezes é conveniente escrever a concentração de elétrons  $n(\mathbf{r})$  como a superposição das funções concentração de elétrons  $n_j$  associadas a cada átomo  $j$  da célula. Se  $\mathbf{r}_j$  é o vetor que liga a origem ao centro do átomo  $j$ , a função  $n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$  define a contribuição desse átomo para a concentração de elétrons no ponto  $\mathbf{r}$ . A concentração total de elétrons no ponto  $\mathbf{r}$  devido a todos os átomos da célula é dada pelo somatório

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^s n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (40)$$

que se estende aos  $s$  átomos da base. Existe mais de uma forma de decompor  $n(\mathbf{r})$ , já que nem sempre é possível dizer qual é a densidade de carga associada a cada átomo. Esta, porém, não é uma dificuldade séria.

Usando a Eq. (40), o fator de estrutura definido por (39) pode ser escrito na forma de um somatório de integrais:

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_j \int dV n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \\ = \sum_j \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j) \int dV n_j(\boldsymbol{\rho}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho}), \quad (41)$$

onde  $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j$ . Podemos definir um **fator de forma atômico** através da equação

$$f_j = \int dV n_j(\boldsymbol{\rho}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho}), \quad (42)$$

onde a integral se estende a todo o espaço.

Podemos combinar (41) e (42) para obter o **fator de estrutura da base** na forma

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_j f_j \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j). \quad (43)$$

Este resultado em geral é expresso em termos das componentes de  $\mathbf{r}_j$ :

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3, \quad (44)$$

como em (1.2). Nesse caso, para o feixe difratado definido por  $v_1, v_2$  e  $v_3$ , temos:

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j = (v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3) \cdot (x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3) \\ = 2\pi(v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j), \quad (45)$$

e, portanto, a Eq. (43) se torna

$$S_{\mathbf{G}}(v_1 v_2 v_3) = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j)]. \quad (46)$$

O fator de estrutura  $S$  não precisa ser real porque a intensidade do feixe difratado é proporcional a  $S^* S$ , onde  $S^*$  é o complexo conjugado de  $S$ , e  $S^* S$  é sempre um número real.

### Fator de Estrutura da Rede ccc

Usando a célula cúbica convencional, a base da rede ccc possui átomos idênticos em  $x_1 = y_1 = z_1 = 0$  e em  $x_2 = y_2 = z_2 = \frac{1}{2}$ . Assim, a Eq. (46) se torna

$$S(v_1 v_2 v_3) = f[1 + \exp(-i\pi(v_1 + v_2 + v_3))], \quad (47)$$

onde  $f$  é o fator de forma de um átomo. O valor de  $S$  se anula sempre que o valor da exponencial é  $-1$ , o que acontece para valores ímpares de  $v_1 + v_2 + v_3$ . Assim, temos:

$$S = 0 \quad \text{para } v_1 + v_2 + v_3 = \text{ímpar;} \\ S = 2f \quad \text{para } v_1 + v_2 + v_3 = \text{par.}$$

Os cristais de sódio têm uma estrutura do tipo ccc. Isto significa que a figura de difração do metal não apresenta linhas como (100), (300), (111) e (221), mas linhas como (200), (110) e (222) são observadas; aqui os índices ( $v_1, v_2$  e  $v_3$ ) se referem a uma célula cúbica. Qual é a interpretação física do fato de que a reflexão dos planos da família (100) não aparece na figura de difração? Esta reflexão normalmente aparece porque a diferença de fase entre as reflexões dos planos que constituem duas faces paralelas da célula cúbica é  $2\pi$  e, portanto, estas reflexões estão em fase. Na rede ccc, porém, existe um plano a meio caminho entre as duas faces (o segundo plano da Fig. 16) cuja reflexão está defasada de  $\pi$  em relação ao primeiro plano e, portanto, cancela a contribuição deste plano. Da mesma forma, a contribuição do terceiro plano é cancelada pela reflexão de um quarto plano e assim por diante.

### Fator de Estrutura da Rede cfc

Usando a célula cúbica convencional, a base da rede cfc possui átomos idênticos em  $000; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ . Assim, a Eq. (46) se torna

$$S(v_1 v_2 v_3) = f[1 + \exp(-i\pi(v_2 + v_3)) + \exp(-i\pi(v_1 + v_3)) \\ + \exp(-i\pi(v_1 + v_2))]. \quad (48)$$

Quando todos os índices são pares,  $S = 4f$ ; o mesmo acontece quando todos os índices são ímpares. Quando, porém, um dos índices é par e os outros dois são ímpares ou um dos índices é ímpar e os outros dois são pares, dois dos expoentes são múltiplos ímpares de  $-i\pi$  e  $S = 0$ . Assim, na figura de difração de uma rede cfc não são observadas linhas como (100), (110) e (221), mas linhas como (111), (200) e (220) são observadas.

A influência do fator de estrutura pode ser vista nos espectros de difração de raios X da Fig. 17: tanto o KCl com o KBr têm uma rede cfc, mas a rede do KCl se comporta como uma rede cúbica simples, porque os íons  $\text{K}^+$  e  $\text{Cl}^-$  têm a mesma concentração de elétrons e, portanto, espalham a radiação incidente da mesma forma.

### Fator de Forma Atômico

Na expressão do fator de estrutura, Eq. (46), aparece uma grandeza  $f_j$  que é uma medida do poder de espalhamento do átomo  $j$  da célula. O valor de  $j$  depende do número e distribuição dos elétrons do átomo  $j$  e também do comprimento de onda e ângulo da radiação incidente.

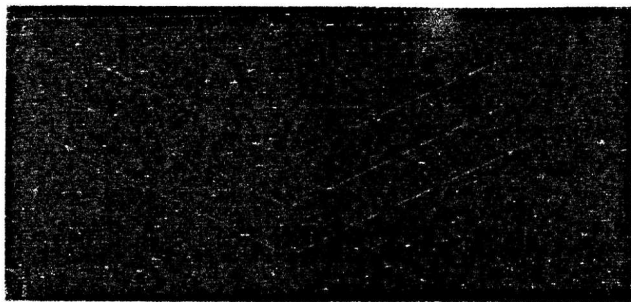


Figura 16 Explicação da ausência da reflexão (100) no espectro de difração de uma rede cúbica de corpo centrado. Como a diferença de fase entre as reflexões de dois planos adjacentes é  $\pi$ , a amplitude do feixe refletido por dois planos adjacentes é  $1 + e^{i\pi} = 1 - 1 = 0$ .

Vamos agora apresentar uma expressão do fator de forma atômico baseada em um modelo clássico do átomo.

Para determinar a radiação espalhada por um átomo, é preciso levar em conta os efeitos de interferência no interior do átomo. O fator de forma atômico é dado pela Eq. (42):

$$f_j = \int dV n_j(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad (49)$$

onde a integral se estende às cargas de todos os elétrons associados ao átomo  $j$ . Suponha que o ângulo entre  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{G}$  seja  $\alpha$ ; nesse caso,  $\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} = Gr \cos \alpha$ . Se a distribuição de elétrons for esfericamente simétrica em relação à origem,

$$\begin{aligned} f_j &= 2\pi \int dr r^2 d(\cos \alpha) n_j(r) \exp(-iGr \cos \alpha) \\ &= 2\pi \int dr r^2 n_j(r) \cdot \frac{e^{iGr} - e^{-iGr}}{iGr}, \end{aligned}$$

depois de integrar  $d(\cos \alpha)$  entre  $-1$  e  $1$ . Assim, o fator de forma é dado por

$$f_j = 4\pi \int dr n_j(r) r^2 \frac{\sin Gr}{Gr}. \quad (50)$$

Se a mesma carga elétrica estivesse concentrada em  $r = 0$ , apenas  $Gr = 0$  contribuiria para o integrando. Neste limite,  $(\sin Gr)/Gr = 1$  e

$$f_j = 4\pi \int dr n_j(r) r^2 = Z, \quad (51)$$

onde  $Z$  é o número de elétrons do átomo. Assim,  $f$  é a razão entre a amplitude da radiação espalhada pela distribuição de cargas negativas em torno de um átomo e a amplitude da radiação que seria espalhada se estas cargas estivessem concentradas em um ponto. Na direção do feixe incidente,  $G = 0$  e  $f = Z$ .

A distribuição de elétrons observada nos sólidos por difração de raios X é praticamente igual à distribuição de elétrons em átomos isolados dos mesmos tipos. Isto não significa que a distribuição dos elétrons da última camada, ou elétrons de valência, não é alterada quando os átomos se combinam para formar um sólido, mas apenas que a intensidade dos feixes refletidos é descrita adequadamente pelos fatores de forma dos átomos isolados e não é muito sensível à redistribuição dos elétrons da última camada.

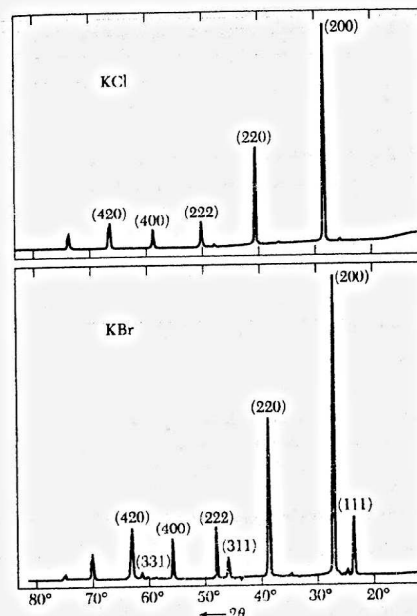


Figura 17 Comparação dos espectros de raios X de KCl e KBr em pó. No KCl, os íons  $K^+$  e  $Cl^-$  possuem o mesmo número de elétrons, o que faz com que as amplitudes de espalhamento  $f(K^+)$  e  $f(Cl^-)$  sejam praticamente iguais. Assim, do ponto de vista da difração de raios X, o cristal se comporta como se tivesse uma rede cúbica simples de constante  $a/2$ , o que faz com que apenas as reflexões associadas a planos cujos índices são números pares sejam observadas. No KBr, como existe uma diferença significativa entre os fatores de forma do íon  $K^+$  e do íon  $Br^-$ , são observadas as reflexões usuais de uma rede cfc. (Cortesia de R. van Norderstrand)

## RESUMO

- Várias formas de expressar a lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda; \quad \Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}; \quad 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2.$$

- Condições de Laue:

$$\mathbf{a}_1 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi v_1; \quad \mathbf{a}_2 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi v_2; \quad \mathbf{a}_3 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi v_3.$$

- Os vetores primitivos da rede recíproca são

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}.$$

Onde  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  são os vetores de translação primitivos da rede cristalina.

- Os vetores da rede recíproca são da forma

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3,$$

onde  $v_1$ ,  $v_2$  e  $v_3$  são números inteiros.

- A amplitude do feixe espalhado na direção  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \Delta \mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$  é proporcional ao fator de estrutura:

$$S_{\mathbf{G}} = \sum f_j \exp(-i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{G}) = \sum f_j \exp[-i2\pi(x_j v_1 + y_j v_2 + z_j v_3)],$$

onde o somatório se estende aos  $s$  átomos da base e  $f_j$  é o fator de forma atômico (49) do átomo  $j$ . A expressão do lado direito está escrita para uma reflexão  $(v_1, v_2, v_3)$ , para a qual  $\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3$ .



- Toda função invariante em relação a uma translação  $\mathbf{T}$  pode ser expandida em uma série de Fourier da forma

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$$

- A primeira zona de Brillouin é a célula primitiva de Wigner-Seitz da rede recíproca. São difratadas pelo cristal apenas as ondas cujo vetor de onda  $\mathbf{k}$ , traçado a partir da origem, termina na superfície de uma zona de Brillouin.
- |                           |                             |
|---------------------------|-----------------------------|
| Rede cristalina           | Primeira zona de Brillouin  |
| Cúbica simples            | Cubo                        |
| Cúbica de corpo centrado  | Dodecaedro rômico (Fig. 13) |
| Cúbica de faces centradas | Octaedro truncado (Fig. 15) |

### Problemas

- Distância interplanar.** Considere um plano  $hkl$  de uma rede cristalina. (a) Mostre que o vetor  $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$  da rede recíproca é perpendicular a este plano. (b) Mostre que a distância entre dois planos paralelos adjacentes da rede é dada por  $d(hkl) = 2\pi/|\mathbf{G}|$ . (c) Mostre que para uma rede cúbica simples  $d^2 = a^2/(h^2 + k^2 + l^2)$ .
- Rede hexagonal.** Os vetores de translação primitivos da rede cristalina hexagonal podem ser
 
$$\mathbf{a}_1 = (3^{1/2}a/2)\hat{x} + (a/2)\hat{y}; \quad \mathbf{a}_2 = -(3^{1/2}a/2)\hat{x} + (a/2)\hat{y}; \quad \mathbf{a}_3 = c\hat{z}$$
 (a) Mostre que o volume da célula primitiva é  $(3^{1/2}/2)a^2c$ .  
 (b) Mostre que os vetores de translação primitivos da rede recíproca são
 
$$\mathbf{b}_1 = (2\pi/3^{1/2}a)\hat{x} + (2\pi/a)\hat{y}; \quad \mathbf{b}_2 = -(2\pi/3^{1/2}a)\hat{x} + (2\pi/a)\hat{y}; \quad \mathbf{b}_3 = (2\pi/c)\hat{z}$$
 e, portanto, a única diferença entre a rede cristalina e a rede recíproca é uma mudança de escala e uma rotação de eixos.  
 (c) Descreva e desenhe a primeira zona de Brillouin de uma rede hexagonal.
- Volume da zona de Brillouin.** Mostre que o volume da primeira zona de Brillouin é  $(2\pi)^3/V_c$ , onde  $V_c$  é o volume de uma célula primitiva do cristal. Sugestão: Lembre-se de que o volume de uma zona de Brillouin é igual ao volume de um paralelepípedo primitivo do espaço recíproco e use a identidade vetorial  $(\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \times (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) = (\mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b})\mathbf{a}$ .
- Largura de um máximo de difração.** Suponha que em um cristal linear existam centros de espalhamento idênticos em todos os pontos de uma rede da forma  $\rho_m = m\mathbf{a}$ , onde  $m$  é um número inteiro. Por analogia com (20), a amplitude total da radiação espalhada é proporcional a  $F = \sum \exp[-i\mathbf{m}\mathbf{a} \cdot \Delta\mathbf{k}]$ . O somatório para  $M$  pontos da rede é

$$F = \frac{1 - \exp[-iM(\mathbf{a} \cdot \Delta\mathbf{k})]}{1 - \exp[-i(\mathbf{a} \cdot \Delta\mathbf{k})]}$$

por causa da relação

$$\sum_{m=0}^{M-1} x^m = \frac{1 - x^M}{1 - x}$$

- (a) A intensidade do feixe espalhado é proporcional a  $|F|^2$ . Mostre que

$$|F|^2 = F \cdot F^* = \frac{\sin^2 \frac{1}{2} M(\mathbf{a} \cdot \Delta\mathbf{k})}{\sin^2 \frac{1}{2} (\mathbf{a} \cdot \Delta\mathbf{k})}$$

- (b) Sabemos que um máximo de difração está presente quando  $\mathbf{a} \cdot \Delta\mathbf{k} = 2\pi h$ , onde  $h$  é um número inteiro. Vamos supor que esta igualdade não seja satisfeita exatamente e definir  $\epsilon$  na equação  $\mathbf{a} \cdot \Delta\mathbf{k} = 2\pi h + \epsilon$  de tal forma que  $\epsilon$  corresponda à posição do primeiro zero de  $\sin \frac{1}{2} M(\mathbf{a} \cdot \Delta\mathbf{k})$ . Mostre que  $\epsilon = 2\pi/M$  e, portanto, a largura do máximo de fração é proporcional a  $M$  e extremamente pequena para valores macroscópicos de  $M$ . O mesmo raciocínio se aplica a cristais tridimensionais.

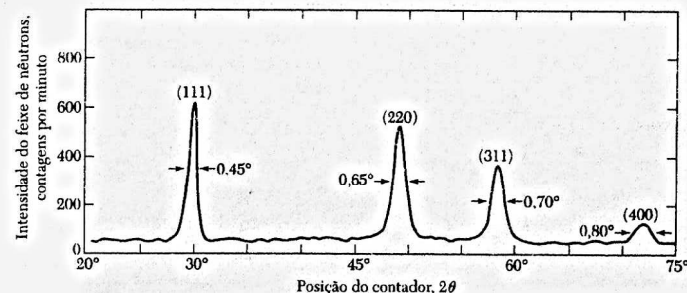


Figura 18 Espectro de difração de nêutrons de um pó de diamante. (Fonte: G. Bacon.)

- Fator de estrutura do diamante.** A estrutura cristalina do diamante foi descrita no Capítulo 1. No caso de uma célula cúbica convencional, a base contém oito átomos. (a) Determine o fator de estrutura  $S$  desta base. (b) Determine os zeros de  $S$  e mostre que as reflexões permitidas da estrutura do diamante são aquelas em que todos os índices são ímpares ou todos os índices são pares e satisfazem a relação  $v_1 + v_2 + v_3 = 4n$ , onde  $n$  é um número inteiro qualquer (Fig. 18). (Observe que em vez de  $h, k$  e  $l$  foram usados os símbolos  $v_1, v_2$  e  $v_3$  para representar os índices, o que constitui uma prática bastante comum.)
- Fator de forma do hidrogênio atômico.** Para o átomo de hidrogênio no estado fundamental, a concentração de elétrons é dada por  $n(r) = (\pi a_0^3)^{-1} \exp(-2r/a_0)$ , onde  $a_0$  é o raio de Bohr. Mostre que o fator de forma é  $f_G = 16/(4 + G^2 a_0^2)^2$ .
- Linha diatômica.** Considere uma linha de átomos  $ABAB \dots AB$ , na qual o comprimento da ligação  $A-B$  é  $\frac{1}{2}a$ . Os fatores de forma são  $f_A$  e  $f_B$  para os átomos  $A$  e  $B$ , respectivamente. O feixe incidente de raios  $X$  é perpendicular à linha de átomos. (a) Mostre que a condição de interferência é  $nA = a \cos \theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre o feixe difratado e a linha de átomos. (b) Mostre que a intensidade do feixe difratado é proporcional a  $|f_A - f_B|^2$  para  $n$  ímpar e a  $|f_A + f_B|^2$  para  $n$  par. (c) Explique o que acontece se  $f_A = f_B$ .

## *Ligações Cristalinas e Constantes Elásticas*

### CRISTAIS DOS GASES INERTES

Interação de van der Waals  
Interação repulsiva  
Valor da constante de rede  
Energia de coesão

### CRISTAIS IÔNICOS

Energia eletrostática ou de Madelung  
Determinação da constante de Madelung

### CRISTAIS COVALENTES

### METAIS

### PONTES DE HIDROGÊNIO

### RAIOS ATÔMICOS

Raios iônicos

### ANÁLISE DE DEFORMAÇÕES ELÁSTICAS

Dilatação  
Componentes da tensão

### CONSTANTES DE DEFORMAÇÃO E RIGIDEZ ELÁSTICA

Densidade de energia elástica

Constantes de rigidez elástica de cristais  
cúbicos

Módulo de elasticidade e compressibilidade

### ONDAS ELÁSTICAS EM CRISTAIS CÚBICOS

Ondas na direção [100]  
Ondas na direção [110]

### RESUMO

### PROBLEMAS

1. Sólido quântico
2. Energia de coesão do neônio ccc e cfc
3. Hidrogênio sólido molecular
4. Possibilidade de cristais iônicos  $R^+R^-$
5. Cristal iônico unidimensional
6. Estrutura do ZnS cúbico
7. Cristais iônicos divalentes
8. Módulo de Young e razão de Poisson
9. Velocidade de uma onda longitudinal
10. Velocidade de uma onda transversal
11. Constante de cisalhamento efetiva
12. Uso de um determinante
13. Propagação em uma direção genérica
14. Critérios de estabilidade

## CAPÍTULO 3: LIGAÇÕES CRISTALINAS E CONSTANTES ELÁSTICAS

Neste capítulo vamos discutir as forças responsáveis pela formação dos cristais. Na verdade, todas estas forças resultam da interação das cargas negativas dos elétrons com as cargas positivas dos núcleos, já que as interações magnéticas têm apenas um efeito pequeno sobre a coesão dos sólidos e as interações gravitacionais são tão fracas que podem ser totalmente ignoradas. Termos especializados, como energia de câmbio, forças de van der Waals e ligações covalentes, são usados para descrever as diferentes formas como a interação eletrostática se manifesta na formação dos cristais. Estas diferenças, em última análise, são causadas por diferenças no comportamento dos elétrons da última camada dos átomos (Fig. 1).

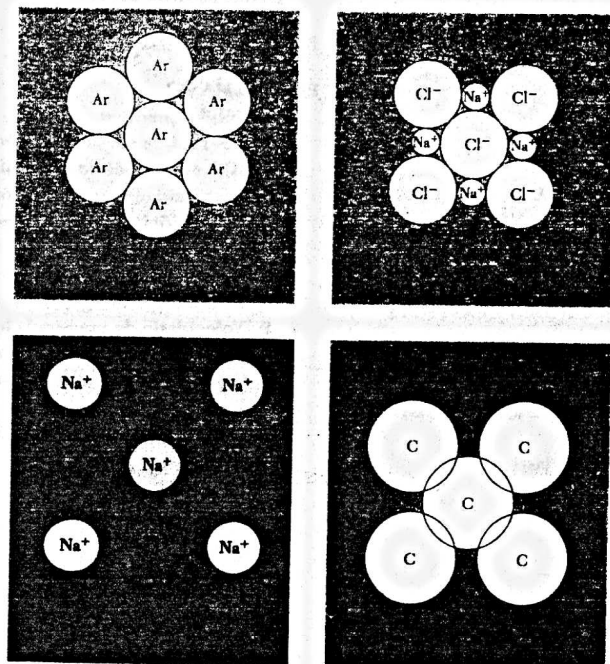
A energia de coesão de um cristal é definida como a energia que deve ser fornecida ao cristal para separar seus componentes em átomos neutros em repouso separados por uma distância infinita. O termo energia da rede cristalina, usado na discussão dos cristais iônicos, é definido como a energia que deve ser fornecida ao cristal para separar seus íons componentes em íons em repouso separados por uma distância infinita.

A Tabela 1 mostra os valores da energia de coesão dos cristais formados por apenas um elemento. Observe que existe uma variação considerável desta energia de uma coluna para outra da tabela periódica. As energias de coesão dos cristais dos gases inertes são muito pequenas em comparação com as dos cristais de elementos como o carbono, o silício e o germânio. As energias de coesão dos cristais dos metais alcalinos possuem valores intermediários. As energias de coesão dos metais de transição (que aparecem nas colunas centrais) são relativamente elevadas. As temperaturas de fusão (Tabela 2) e módulos de elasticidade (Tabela 3) apresentam as mesmas tendências que as energias de coesão.

### CRISTAIS DOS GASES INERTES

Os cristais mais simples são os dos gases inertes. A distribuição de elétrons é muito parecida com a que existe nos átomos isolados. Algumas propriedades desses cristais, extrapoladas para 0 K e pressão zero, aparecem na Tabela 4. Os cristais são isolantes, transparentes e possuem baixo ponto de fusão; os átomos possuem altas energias de ionização (veja a Tabela 5). A última camada de elétrons dos átomos dos gases inertes está completa e a distribuição de elétrons nos átomos isolados apresenta simetria esférica. Quando formam cristais, estes átomos tendem a ocupar o menor volume possível<sup>1</sup>: as estruturas cristalinas (Fig. 2) são todas cúbicas de faces centradas, com exceção do  $\text{He}^3$  e do  $\text{He}^4$ .

Qual é a interação responsável pela formação dos cristais dos gases inertes? A distribuição de elétrons no cristal não é muito diferente da distribuição de elétrons nos átomos isolados, já que não existe muita energia disponível para distorcer as distribuições de carga; a energia de coesão de um átomo do cristal é apenas 1% ou menos da energia de ionização. Entretanto, esta distorção, ainda que pequena, dá origem a uma interação atrativa, conhecida como interação de van der Waals.



**Figura 1** Os tipos principais de ligação cristalina. Em (a), átomos neutros com a última camada completa são mantidos juntos pela interação de van der Waals, associada à formação de dipolos elétricos induzidos. Em (b), elétrons são transferidos dos átomos de um metal alcalino para os átomos de um halogênio e os íons resultantes são mantidos juntos pela interação eletrostática entre íons positivos e negativos. Em (c), os elétrons da última camada de um metal alcalino se tornam livres para formar um mar de elétrons no qual estão dispersos os íons positivos. Em (d), átomos neutros são mantidos juntos pelo compartilhamento dos elétrons da última camada.

<sup>1</sup>O movimento de ponto zero dos átomos (energia cinética no zero absoluto) é um efeito quântico que desempenha um papel importante no  $\text{He}^3$  e no  $\text{He}^4$ , que não se solidificam à pressão ambiente mesmo no zero absoluto. A flutuação média a 0 K de um átomo de hélio em torno de sua posição de equilíbrio é da ordem de 30 a 40% da distância do vizinho mais próximo. Quanto maior a massa do átomo, menos importantes são os efeitos do movimento de ponto zero. Ignorando o movimento de ponto zero, calculamos um volume molar de  $9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  para o hélio sólido, enquanto os valores medidos para o  $\text{He}^4$  líquido e o  $\text{He}^3$  líquido são  $27,5$  e  $36,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectivamente.

Tabela 1 Energia de coesão dos elementos

Energia necessária para formar átomos neutros no estado fundamental a partir do sólido a 0 K e 1 atm. Os dados foram fornecidos pelo professor Leo Brewer.																						
Li	Be	Na	Mg	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Sb	Te	I	Xe
158,0	320,0	107,0	145,0	90,1	178,0	376,0	468,0	512,0	395,0	282,0	413,0	424,0	428,0	336,0	130,0	271,0	372,0	285,3	237,0	118,0	11,2	
1,63	3,32	1,113	1,51	0,834	1,84	3,90	4,85	5,31	4,10	2,92	4,28	4,39	4,44	3,49	1,35	2,81	3,85	2,96	2,46	1,22	0,116	
37,7	76,5	25,67	34,7	21,54	42,5	89,9	111,8	122,4	94,5	67,4	98,7	101,3	102,4	80,4	31,04	64,8	88,8	69,2	56,7	28,18	2,68	
				Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
				82,2	166,0	422,0	603,0	730,0	658,0	661,0	650,0	554,0	376,0	284,0	112,0	243,0	303,0	285,0	211,0	107,0	15,9	
				0,852	1,72	4,37	6,25	7,57	6,82	6,85	6,74	5,75	3,89	2,95	1,16	2,52	3,14	2,75	2,19	1,11	0,16	
				19,64	39,07	100,8	144,2	174,5	157,2	158,0	155,4	132,5	89,8	68,0	26,73	58,1	72,4	63,4	50,34	25,62	3,80	
				Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
				77,6	183,0	431,0	621,0	782,0	859,0	775,0	788,0	670,0	564,0	368,0	65,0	182,0	196,0	210,0	144,0	19,5		
				0,804	1,90	4,47	6,44	8,10	8,90	8,03	8,17	6,94	5,84	3,81	0,87	1,88	2,03	2,18	1,50	0,202		
				18,54	43,7	103,1	148,4	186,9	205,2	185,2	188,4	160,1	134,7	87,96	15,5	43,4	46,78	50,2	34,5	4,66		

$\xleftarrow{\text{kJ/mol}}$   
 $\xleftarrow{\text{eV/átomo}}$   
 $\xleftarrow{\text{kcal/mol}}$

Li	Be	Na	Mg	K	Ca	Sr	Rb	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
453,7	1562	371,0	922	336,3	1113	1042	312,6	301,6	1002	1194	2504	3293	3695	3459	3306	2720	2045	1338	234,3	577	600,7	544,6	527		



Tabela 3 Módulo de elasticidade e compressibilidade dos elementos à temperatura ambiente

Fonte: K. Gschneidner, Jr., Solid State Physics 16, 275-426 (1964); alguns dados são de F. Birch, em *Handbook of physical constants*, Geological Society of America Memoir 97, 107-173 (1966). As referências originais devem ser consultadas quando os dados forem necessários para fins de pesquisa. Os valores em parênteses são estimativas. As letras entre parênteses indicam a forma cristalina. As letras entre colchetes indicam a temperatura:

$$[a] = 77 \text{ K}; [b] = 273 \text{ K}; [c] = 1 \text{ K}; [d] = 4 \text{ K}; [e] = 81 \text{ K}.$$

Módulo de elasticidade em  $10^{11} \text{ N/m}^2$   
Compressibilidade em  $10^{-11} \text{ m}^3/\text{N}$

H [d] 0,002 500	He [d] 0,00 1168
Li 0,116 8,62	Ne [a] 0,010 100
Be 1,003 0,997	F
Na 0,068 14,7	O
Mg 0,354 2,82	Cl
K 0,032 31,0	N [e] 0,012 80
Rb 0,031 32,0	P [e] 0,304 3,29
Sr 0,116 8,62	Si 0,988 1,385
Ba 0,103 50,0	Al 0,722 1,385
Fr (0,020) (50,0)	Ge [b] 0,569 1,76
Ra (0,132) (7,6)	Ga [b] 0,569 1,76
Ac (0,25) (4,0)	Zn 0,598 1,37
	Cu 1,37 0,73
	Ni 1,86 0,538
	Co 1,914 0,522
	Fe 1,683 0,594
	Mn 0,596 1,68
	Cr 1,901 0,526
	V 1,619 0,618
	Ti 1,051 0,951
	Sc 0,435 2,30
	Ca 0,152 6,58
	Y 0,366 2,73
	Zr 0,833 1,20
	Nb 1,702 0,587
	Mo 2,725 0,366
	Tc 2,97 (0,34)
	Ru 3,208 0,311
	Rh 2,704 0,369
	Pd 1,808 0,553
	Ag 1,007 0,993
	Cd 0,467 2,14
	In 0,411 2,43
	Sb 0,383 2,61
	Sn [e] 1,11 0,901
	Pb 0,430 3,17
	Bi 0,315 3,17
	Po (0,26) (3,8)
	At
	Rn
	Xe
	I
	Te 0,230 4,35
	Se 0,091 11,0
	Br
	Kr [a] 0,018 56
	Ar [a] 0,013 79
	Cl
	S [e] 0,178 5,62
	O
	F
	Ne [a] 0,010 100
	He [d] 0,00 1168

Tabela 4 Propriedades dos cristais de gases inertes

(Extrapoladas para 0 K e pressão zero)

	Distância entre vizinhos mais próximos (Å)	Energia de coesão		Ponto de fusão (K)	Potencial de ionização do átomo livre (eV)	Parâmetros do potencial de Lennard-Jones, Eq. 10	
		kJ/mol	eV/átomo			$\epsilon$ ( $10^{-16}$ erg)	$\sigma$ (Å)
He	Líquido a pressão zero				24,58	14	2,56
Ne	3,13	1,88	0,02	24,56	21,56	50	2,74
Ar	3,76	7,74	0,080	83,81	15,76	167	3,40
Kr	4,01	11,2	0,116	115,8	14,00	225	3,65
Xe	4,35	16,0	0,17	161,4	12,13	320	3,98

### Interação de van der Waals

Considere dois átomos de um gás inerte afastados de uma distância  $R$  muito maior que os raios atômicos. Que interações existem entre os átomos neutros? Se as distribuições de carga dos átomos fossem imutáveis, não haveria interação entre os átomos, já que em um átomo neutro o potencial eletrostático de uma distribuição esférica de carga eletrônica é cancelado pelo potencial eletrostático da carga do núcleo. Se fosse esse o caso, os gases inertes não formariam cristais. Entretanto, os átomos induzem momentos dipolares nos átomos vizinhos e estes momentos induzidos dão origem a uma força atrativa.

Para usar um modelo simples para este tipo de interação, considere dois osciladores harmônicos lineares idênticos, 1 e 2, formados por partículas de carga  $+e$  e  $-e$  separadas por distâncias

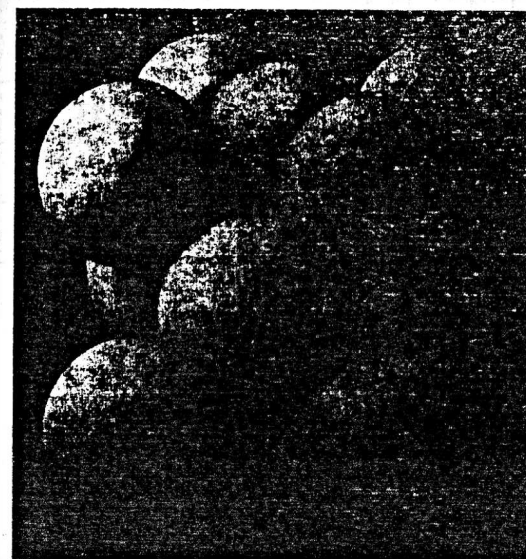


Figura 2 Estrutura cúbica de faces centradas (cfc) dos gases inertes Ne, Ar, Kr e Xe. Os parâmetros de rede das células cúbicas a 4 K são, respectivamente, 4,46 Å, 5,31 Å, 5,64 Å e 6,13 Å.



A interação é, portanto, atrativa (já que o sinal é negativo) e inversamente proporcional à sexta potência da distância entre os dois osciladores.

Esta interação, conhecida como interação de van der Waals, é responsável pela formação dos cristais dos gases inertes e de muitas substâncias orgânicas. A interação de van der Waals é um efeito quântico, já que  $\Delta U \rightarrow 0$  quando  $\hbar \rightarrow 0$ .

Um valor aproximado da constante  $A$  em (9) é dado por  $\hbar \omega_0 \alpha^2$ , onde  $\hbar \omega_0$  é a energia da linha de absorção ótica mais intensa do cristal e  $\alpha$  é a polarizabilidade eletrônica (veja o Capítulo 15).

### Interação Repulsiva

Quando dois átomos se aproximam um do outro, suas distribuições de cargas se superpõem (Fig. 4), o que modifica a energia eletrostática do sistema. Quando a distância entre os átomos é muito pequena, a força associada à superposição é repulsiva, principalmente por causa do **princípio de exclusão de Pauli**. De acordo com este princípio, dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico. Quando as distribuições de carga de dois átomos se superpõem, os elétrons do átomo  $B$  tendem a ocupar os estados dos elétrons do átomo  $A$  e vice-versa.

Como o princípio de exclusão de Pauli impede que dois elétrons ocupem o mesmo estado quântico, a única forma de acomodar um número maior de elétrons na mesma região do espaço é promover parte dos elétrons para níveis desocupados de maior energia. Assim, a superposição das nuvens de elétrons dos dois átomos faz aumentar a energia total do sistema, o que representa uma contribuição repulsiva para a interação. A Fig. 5 mostra um caso extremo, no qual a superposição das duas nuvens de elétrons é total.

Em vez de tentar calcular a interação repulsiva<sup>2</sup> a partir de primeiros princípios, nos limitaremos a apresentar alguns resultados empíricos. No caso dos gases inertes, os dados experimentais correspondem de perto a um potencial repulsivo da forma  $B/R^{12}$ , combinado com um potencial atrativo de longo alcance como o da Eq. (9). As constantes  $A$  e  $B$  são parâmetros determinados a partir de medidas independentes, realizadas na fase gasosa; entre os dados utilizados estão os coeficientes viriais e a viscosidade. Costuma-se escrever a energia potencial total de dois átomos na forma

$$U(R) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (10)$$

onde  $R$  é a distância entre os átomos,  $\epsilon = A^2/4B$  e  $\sigma = (B/A)^{1/6}$ . O potencial (10) é conhecido como potencial de Lennard-Jones (veja a Fig. 6). A força entre os dois átomos é dada por  $-dU/dR$ . Como os valores de  $\epsilon$  e  $\sigma$  que aparecem na Tabela 4 podem ser obtidos a partir de medidas realizadas na fase gasosa, o cálculo das propriedades do sólido não envolve parâmetros ajustáveis.

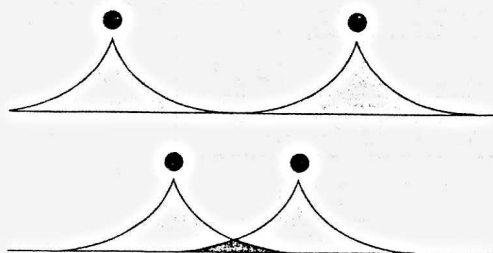


Figura 4 As distribuições de cargas dos elétrons de dois átomos se superpõem quando os átomos se aproximam. Os círculos representam os núcleos.

<sup>2</sup>Naturalmente, a energia associada à superposição depende das distribuições de cargas nas vizinhanças dos dois átomos. O cálculo matemático é extremamente complexo, mesmo que as distribuições de cargas sejam conhecidas.

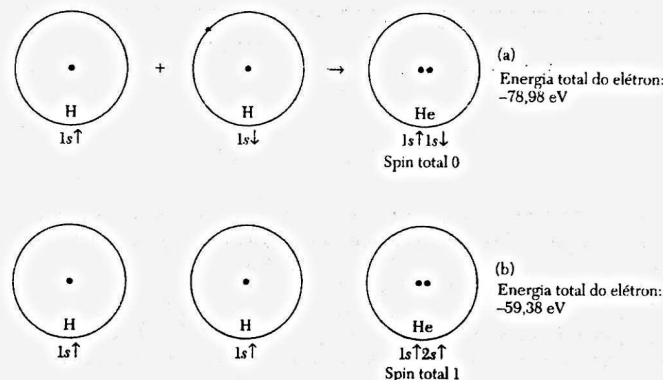


Figura 5 Efeito de repulsão causado pelo princípio de exclusão de Pauli. Neste exemplo extremo, dois átomos de hidrogênio se aproximam até que os prótons quase se superponham. A energia da nuvem de elétrons pode ser determinada a partir de observações realizadas em um átomo de hélio, que possui dois elétrons. Em (a), os spins dos elétrons têm sentidos opostos e o princípio de Pauli é irrelevante: a energia de ligação dos elétrons é  $-78,98$  eV. Em (b), os spins têm o mesmo sentido e o princípio de exclusão de Pauli exige que um dos elétrons seja promovido do orbital  $1s$  para o orbital  $2s$ . Nesse caso, a energia de ligação dos elétrons é  $-59,38$  eV. A diferença entre as energias observadas nas situações dos itens (a) e (b),  $19,60$  eV, pode ser considerada como uma repulsão associada ao princípio de exclusão de Pauli. A repulsão eletrostática dos prótons pode ser omitida, porque é a mesma nas duas situações.

Outras expressões empíricas para a interação repulsiva também são muito usadas, entre elas a forma exponencial  $\lambda \exp(-R/\rho)$ , onde  $\rho$  é uma medida do alcance da interação. Esta forma é geralmente tão fácil de manipular analiticamente quanto a expressão da lei da potência inversa.

### Valor da Constante de Rede

Se desprezarmos a energia cinética dos átomos do gás inerte, a energia de coesão de um cristal de gás inerte será dada pela soma do potencial de Lennard-Jones, Eq. (10), para todos os pares de átomos do cristal. Se o cristal tiver  $N$  átomos, a energia potencial total será

$$U_{\text{tot}} = \frac{1}{2}N(4\epsilon) \left[ \sum_j \left( \frac{\sigma}{p_j R} \right)^{12} - \sum_j \left( \frac{\sigma}{p_j R} \right)^6 \right], \quad (11)$$

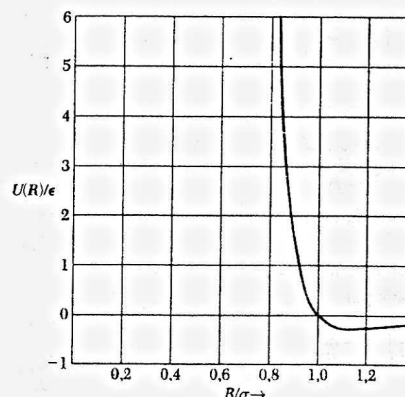


Figura 6 Forma do potencial de Lennard-Jones, dado pela Eq. (10), que descreve a interação entre dois átomos de um gás inerte. O potencial passa para um mínimo em  $R/\sigma = 2^{1/6} \approx 1,12$ . Observe que a variação do potencial diminui rapidamente até o mínimo ser atingido e aumenta lentamente depois que o mínimo é atingido. O valor mínimo de  $U$  é  $-\epsilon$  e  $U = 0$  para  $R = \sigma$ .

onde  $p_{ij}R$  é a distância entre o átomo de referência  $i$  e outro átomo qualquer  $j$ , expressa em termos da distância do vizinho mais próximo  $R$ . O fator  $\frac{1}{2}$  é introduzido na expressão para compensar o fato de que cada par de átomos é contado duas vezes.

No caso da rede cfc, os resultados da parte dos somatórios da Eq. (11) que depende de  $p_{ij}$  são os seguintes:

$$\sum_j p_{ij}^{-12} = 12,13188 ; \quad \sum_j p_{ij}^{-6} = 14,45392 . \quad (12)$$

Existem 12 vizinhos mais próximos na estrutura cfc; vemos que as séries convergem rapidamente e os valores dos somatórios não se afastam muito de 12. Nos cristais de gases inertes, a maior contribuição para a energia de interação vem dos vizinhos mais próximos. As somas correspondentes para a estrutura hp são 12,13229 e 14,45489.

Se tomarmos  $U_{\text{tot}}$  da Eq. (11) como sendo a energia total do cristal, o valor de equilíbrio  $R_0$  pode ser obtido através da condição de que  $U_{\text{tot}}$  seja mínima em relação a variações da distância para o vizinho mais próximo,  $R$ :

$$\frac{dU_{\text{tot}}}{dR} = 0 = -2N\epsilon \left[ (12)(12,13) \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} - (6)(14,45) \frac{\sigma^6}{R^7} \right], \quad (13)$$

donde

$$R_0/\sigma = 1,09, \quad (14)$$

resultado que vale para todos os cristais de elementos com uma estrutura cfc. Os valores experimentais de  $R_0/\sigma$ , calculados usando os valores de  $\sigma$  da Tabela 4, obtidos a partir de medidas realizadas na fase gasosa, são:

	Ne	Ar	Kr	Xe
$R_0/\sigma$	1,14	1,11	1,10	1,09

A concordância com (14) é muito boa. O ligeiro aumento de  $R_0/\sigma$  para os átomos de menor massa em relação ao valor universal de 1,09 previsto para os gases perfeitos pode ser explicado por efeitos quânticos ligados à energia de ponto zero.

### Energia de Coesão

A energia de coesão de cristais de gases inertes extrapolada para 0 K e pressão zero pode ser obtida substituindo (12) e (14) em (11):

$$U_{\text{tot}}(R) = 2N\epsilon \left[ (12,13) \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - (14,45) \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (15)$$

e portanto, para  $R = R_0$ ,

$$U_{\text{tot}}(R_0) = -(2,15)(4N\epsilon), \quad (16)$$

resultado que vale para todos os gases inertes. Esta é a energia de coesão prevista quando os átomos estão em repouso. Correções da mecânica quântica reduzem a energia de coesão em 28% para o Ne, 10% para o Ar, 6% para o Kr e 4% para o Xe.

Quanto maior a massa do átomo, menor a correção quântica. Podemos compreender a origem da correção quântica considerando um modelo simples, no qual um átomo está confinado por barreiras fixas. Se o comprimento de onda da partícula é  $\lambda$ , onde o valor de  $\lambda$  depende da distância entre as barreiras, a energia cinética da partícula é  $p^2/2M = (h/\lambda)^2/2M$ , onde usamos a relação de de Broglie entre momento e comprimento de onda de uma partícula,  $p = h/\lambda$ . De acordo com este modelo, a correção da energia da partícula devida à energia de ponto zero é inversamente proporcional à massa da partícula. As energias de coesão calculadas concordam com os valores experimentais da Tabela 4, com uma margem de erro de 1 a 7%.

É por causa da energia de ponto zero que a constante de rede de um cristal do isótopo  $\text{Ne}^{20}$  é maior que a de um cristal de  $\text{Ne}^{22}$ . O isótopo de menor massa possui maior energia cinética, o que resulta em um maior valor para a constante de rede. As constantes de rede medidas experimentalmente a 2,5 K e extrapoladas para 0 K são 4,4644 Å para o  $\text{Ne}^{20}$  e 4,4559 Å para o  $\text{Ne}^{22}$ .

### CRISTAIS IÔNICOS

Os cristais iônicos são feitos de íons positivos e negativos; neste caso, a força atrativa é a interação eletrostática de íons de cargas opostas. Duas estruturas cristalinas muito comuns nos cristais iônicos, a do cloreto de sódio e do cloreto de cério, foram mostradas no Capítulo 1.

A configuração eletrônica de todos os íons de um cristal iônico simples corresponde a camadas eletrônicas completas, como as dos átomos dos gases inertes. No caso do fluoreto de lítio, as configurações eletrônicas dos átomos neutros são, de acordo com a tabela periódica que aparece no início do livro, Li:  $1s^2 2s$ , F:  $1s^2 2s^2 2p^5$ . No caso dos íons que formam o composto, as configurações são as seguintes:  $\text{Li}^+$ :  $1s^2$ ,  $\text{F}^-$ :  $1s^2 2s^2 2p^6$ , as mesmas que as do He e do Ne, respectivamente. Os gases inertes possuem camadas eletrônicas completas e a distribuição de cargas tem simetria esférica. Esperamos que as distribuições de carga dos íons de um cristal iônico sejam aproximadamente esféricas, com algumas distorções na região de contato entre as nuvens eletrônicas dos átomos vizinhos. Esta expectativa é confirmada por estudos de raios X das distribuições eletrônicas (Fig. 7).

Uma estimativa rápida mostra que não devemos cometer o erro de atribuir a coesão dos cristais iônicos apenas à força de atração eletrostática entre vizinhos mais próximos. A distância entre um íon positivo e o íon negativo mais próximo em um cristal de cloreto de sódio é  $2,81 \times 10^{-8}$  cm; a energia de interação eletrostática dos íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$  a esta distância é 5,1 eV, enquanto a energia de coesão do NaCl é 7,9 eV por par de íons (Fig. 8). Vamos agora examinar mais de perto quais são as energias envolvidas na formação de um cristal iônico.

### Energia Eletrostática ou de Madelung

A interação de longo alcance entre íons de carga  $\pm q$  é a interação eletrostática  $\pm q^2/r$ , atrativa para íons de cargas opostas e repulsiva para íons de cargas iguais. Os íons assumem uma confi-

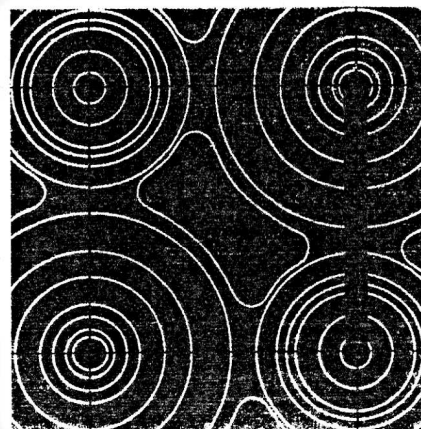


Figura 7 Distribuição de elétrons no plano [100] do NaCl, segundo estudos por raios X de G. Schoknecht. Os números associados às curvas de nível se referem à concentração relativa de elétrons.



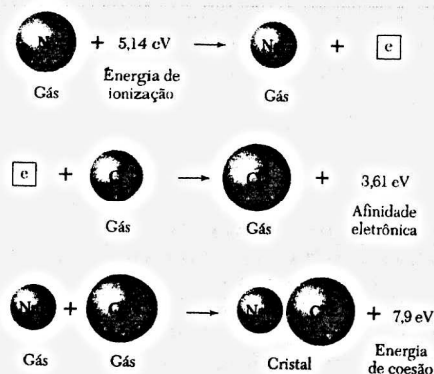


Figura 8 A energia por par de íons em um cristal de cloreto de sódio é  $7,90 - 5,14 + 3,61 = 6,37$  eV menor que a energia de átomos neutros separados por uma distância infinita. Os valores da energia de ionização aparecem na Tabela 5; os da afinidade eletrônica, na Tabela 6.

guração tal que a interação atrativa seja a maior possível, dentro das limitações impostas pela interação repulsiva experimentada pelos íons para distâncias muito pequenas. Esta interação é semelhante à experimentada pelos átomos dos gases inertes. No caso dos cristais iônicos, a contribuição da interação de van der Waals para a força coesiva é muito pequena, da ordem de 1 a 2%. A força coesiva se deve principalmente ao efeito da interação atrativa entre íons de cargas opostas, que resulta na chamada **energia de Madelung**.

Se  $U_{ij}$  é a energia de interação entre os íons  $i$  e  $j$ , definimos um somatório  $U_i$  para todas as interações que envolvem o íon  $i$ :

$$U_i = \sum_j U_{ij} \quad (17)$$

onde o somatório se estende a todos os íons, exceto o íon  $j = i$ . Suponhamos que  $U_{ij}$  possa ser expresso como a soma de um potencial repulsivo da forma  $\lambda \exp(-r/\rho)$ , onde  $\lambda$  e  $\rho$  são parâmetros empíricos, e em potencial eletrostático  $\pm q^2/r$ . Nesse caso,

$$(CGS) \quad U_{ij} = \lambda \exp(-r_{ij}/\rho) \pm q^2/r_{ij} \quad (18)$$

onde o sinal positivo é usado para cargas iguais e o sinal negativo para cargas opostas. Em unidades do SI, a interação eletrostática é dada por  $\pm q^2/4\pi\epsilon_0 r$ ; nesta seção vamos trabalhar com unidades do sistema CGS, caso em que a interação eletrostática é dada por  $\pm q^2/r$ .

Como no caso dos cristais dos gases inertes, o termo repulsivo se deve principalmente ao princípio de exclusão de Pauli. Tratamos a intensidade  $\lambda$  e o alcance  $\rho$  da interação como

Tabela 6 Afinidade eletrônica de íons negativos

A afinidade eletrônica é positiva para um íon negativo estável.

Átomo	Afinidade eletrônica (eV)	Átomo	Afinidade eletrônica (eV)
H	0,7542	Si	1,39
Li	0,62	P	0,74
C	1,27	S	2,08
O	1,46	Cl	3,61
F	3,40	Br	3,36
Na	0,55	I	3,06
Al	0,46	K	0,50

Fonte: H. Hotop e W. C. Lineberger, J. Phys. Chem. Ref. Data 4, 539 (1975).

constantes a serem determinadas a partir dos valores experimentais da constante de rede e da compressibilidade do cristal; usamos a forma exponencial do potencial repulsivo, em vez da forma  $R^{-12}$  adotada para os cristais dos gases inertes porque, no caso dos íons, esta forma representa melhor os resultados experimentais. No caso dos íons, não dispomos de resultados obtidos na fase gasosa que permitam a determinação independente de  $\lambda$  e  $\rho$ . Como já dissemos,  $\rho$  é uma medida do alcance da interação repulsiva; para  $r = \rho$ , a interação repulsiva é reduzida a aproximadamente 37% do valor em  $r = 0$ .

Na estrutura do NaCl, o valor de  $U_i$  não depende do fato de o íon de referência ser positivo ou negativo, contanto que o íon escolhido não esteja próximo da superfície. Vamos ignorar os efeitos de superfície e escrever a energia total da rede cristalina,  $U_{\text{tot}}$ , de um cristal composto de  $N$  pares de íons como  $U_{\text{tot}} = NU_i$ .

É conveniente mais uma vez introduzir coeficientes  $p_{ij}$  tais que  $r_{ij} = p_{ij}R$ , onde  $R$  é a distância entre vizinhos mais próximos no cristal. Considerando que a interação repulsiva é significativa apenas para vizinhos mais próximos, temos:

$$(CGS) \quad U_{ij} = \begin{cases} \lambda \exp(-R/\rho) - \frac{q^2}{R} & (\text{vizinhos mais próximos}) \\ \pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{q^2}{R} & (\text{outros}). \end{cases} \quad (19)$$

Assim,

$$(CGS) \quad U_{\text{tot}} = NU_i = N \left( z \lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha q^2}{R} \right), \quad (20)$$

onde  $z$  é o número de vizinhos mais próximos e

$$\alpha = \sum_j \frac{(\pm)}{p_{ij}} \equiv \text{constante de Madelung}. \quad (21)$$

A determinação da constante de Madelung será discutida na próxima seção.

Na distância de equilíbrio entre os íons,  $dU_{\text{tot}}/dR = 0$  e, portanto,

$$(CGS) \quad N \frac{dU_i}{dR} = - \frac{Nz\lambda}{\rho} \exp(-R/\rho) + \frac{N\alpha q^2}{R^2} = 0, \quad (22)$$

ou

$$(CGS) \quad R_0^2 \exp(-R_0/\rho) = \rho \alpha q^2 / z \lambda. \quad (23)$$

A Eq. (23) permite calcular a distância de equilíbrio  $R_0$  se os valores da constante de Madelung e dos parâmetros  $\rho$  e  $\lambda$  da interação repulsiva forem conhecidos. Para expressar a mesma equação no SI, basta substituir  $q^2$  por  $q^2/4\pi\epsilon_0$ .

De acordo com as Eqs. (20) e (23), a energia total da rede cristalina de um cristal com  $N$  pares de íons e uma distância  $R_0$  entre os vizinhos mais próximos é dada por

$$(CGS) \quad U_{\text{tot}} = - \frac{N\alpha q^2}{R_0} \left( 1 - \frac{\rho}{R_0} \right). \quad (24)$$

O termo  $-N\alpha q^2/R_0$  é a energia de Madelung. Na prática,  $\rho$  é da ordem de  $0,1R_0$ , o que significa que a interação repulsiva tem um alcance muito pequeno.

### Determinação da Constante de Madelung

O primeiro cálculo da constante  $\alpha$  associada à energia eletrostática foi realizado pelo físico alemão Erwin Madelung. Um método geral para calcular o valor desta constante foi proposto por P. P. Ewald (veja o Apêndice B). Hoje em dia, os cálculos são feitos em computador.

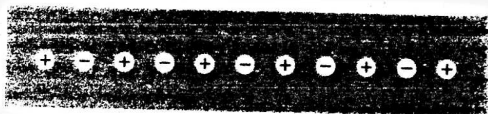


Figura 9 Linha de íons alternadamente positivos e negativos, com a distância  $R$  entre os vizinhos mais próximos.

De acordo com a Eq. (21), a constante de Madelung é dada pelo seguinte somatório:

$$\alpha = \sum_j \frac{(\pm)}{r_{ij}}$$

Para que o cristal seja estável, é preciso que a energia dada pela Eq. (20) seja negativa e, portanto, que a constante  $\alpha$  seja positiva. Se tomarmos como íon de referência o íon negativo, o sinal positivo se aplicará aos íons positivos e o sinal negativo aos íons negativos.

Uma definição equivalente é a seguinte:

$$\frac{\alpha}{R} = \sum_j \frac{(\pm)}{r_j}, \quad (25)$$

onde  $r_j$  é a distância entre o íon  $j$  e o íon de referência e  $R$  é a distância entre os vizinhos mais próximos.

Para dar um exemplo, vamos calcular a constante de Madelung de uma linha infinita de íons alternadamente positivos e negativos (Fig. 9). Escolhemos um íon negativo como referência e chamamos de  $R$  a distância entre íons vizinhos. Nesse caso, temos:

$$\frac{\alpha}{R} = 2 \left[ \frac{1}{R} - \frac{1}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + \dots \right],$$

ou

$$\alpha = 2 \left[ 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right];$$

o fator 2 aparece porque para qualquer valor de  $r_j$  existem dois íons, um à esquerda e outro à direita do íon de referência. Para calcular o valor do somatório, usamos a expansão

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

Assim, a constante de Madelung de um cristal unidimensional é  $\alpha = 2 \ln 2$ .

Em três dimensões, é muito mais difícil calcular a série. Em primeiro lugar, os termos não podem ser escritos por simples inspeção. Além disso, e mais importante ainda, a série não converge, a menos que os termos sejam agrupados de tal forma que as contribuições dos termos positivos e negativos quase se cancelem.

A tabela a seguir mostra valores típicos da constante de Madelung, baseados em cargas unitárias e normalizados em relação à distância entre vizinhos mais próximos.

Estrutura	$\alpha$
Cloreto de sódio, NaCl	1,747565
Cloreto de cézio, CsCl	1,762675
Blenda, ZnS cúbico	1,6381

A Fig. 10 mostra as contribuições das interações eletrostática e repulsiva para a energia total de um cristal de KCl. As propriedades de vários cristais de halogenetos alcalinos com a estrutura do cloreto de sódio aparecem na Tabela 7. Os valores teóricos da energia da rede cristalina concordam muito bem com os resultados experimentais.

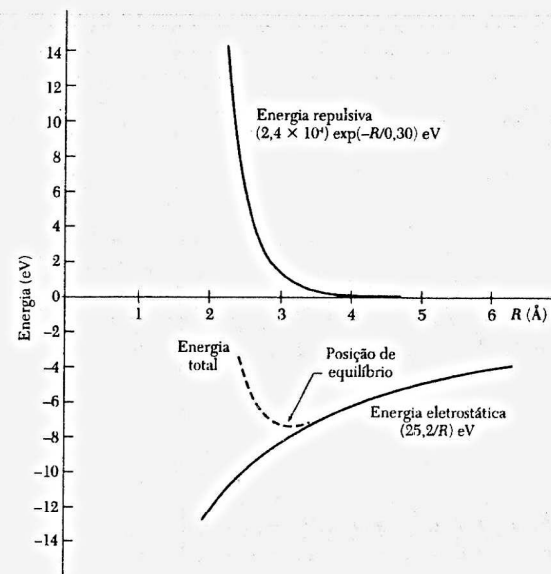


Figura 10 Energia por par de íons para um cristal de KCl, mostrando as contribuições da energia eletrostática e da energia repulsiva.

## CRISTAIS COVALENTES

A ligação covalente é a ligação homopolar da química, particularmente da química orgânica, na qual elétrons são compartilhados, em vez de serem transferidos de um átomo para outro, como na ligação iônica. Trata-se de uma ligação tão forte quanto a iônica.

Na maioria dos casos, a ligação covalente é formada por dois elétrons, um de cada átomo que participa da ligação. Os elétrons que formam a ligação tendem a ficar parcialmente localizados na região entre os dois átomos unidos pela ligação. Os spins dos dois elétrons apontam em direções opostas.

A ligação covalente é altamente direcional (Fig. 11). É por isso que o carbono, o silício e o germânio cristalizam na estrutura do diamante, em que os átomos se ligam aos quatro vizinhos mais próximos para formar um tetraedro, embora esta configuração tenha um baixo índice de empacotamento, ocupando apenas 34% do espaço disponível, enquanto uma estrutura compacta como a cfc e a hp ocupa 74% do espaço. A ligação tetraédrica permite a existência de apenas 4 vizinhos mais próximos, enquanto uma estrutura compacta permite a existência de 12.

A molécula de hidrogênio é um exemplo simples de ligação covalente. Para que a ligação seja estável (Fig. 12) é preciso que os spins dos dois elétrons que participam da ligação estejam antiparalelos. A variação da energia da ligação com a orientação relativa dos spins não acontece porque as interações magnéticas são importantes, e sim porque o princípio de exclusão de Pauli faz com que a distribuição de carga dependa da orientação dos spins. Este tipo de interação eletrostática que depende da orientação relativa dos spins é chamado de **interação de câmbio**.

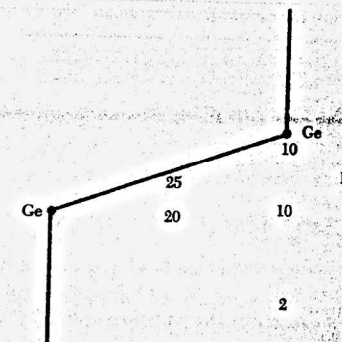
O princípio de exclusão de Pauli leva a uma forte interação repulsiva entre átomos que possuem camadas completas. Quando as camadas não estão completas, a superposição dos elétrons pode ser acomodada sem promover nenhum elétron para um nível de maior energia e

**Tabela 7 Propriedades de cristais de halogenetos alcalinos com a estrutura do NaCl**

Todos os valores (exceto os que estão entre colchetes) foram obtidos à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, sem correção para a variação de  $R_0$  e  $U$  em relação aos valores no zero absoluto. Os valores entre colchetes foram extrapolados para temperatura zero e pressão zero (comunicação pessoal de L. Brewer).

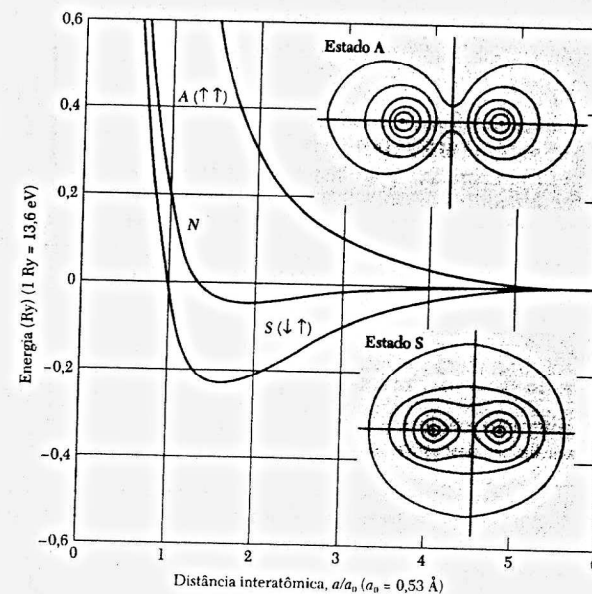
Distância entre vizinhos mais próximos, $R_0$ (Å)	Módulo de elasticidade, $B$ ( $10^{10}$ N/m <sup>2</sup> )	Parâmetro de energia repulsiva, $zA$ ( $10^{-8}$ erg)	Parâmetro de alcance da repulsão, $\rho$ (Å)	Energia da rede comparada a 1 íon livres (kcal/mol)	
				Experimental	Teórica
LiF	6,71	0,296	0,291	242,3[246,8]	242,2
LiCl	2,98	0,490	0,330	198,9[201,8]	192,9
LiBr	2,751	0,591	0,340	189,8	181,0
LiI	3,000	0,599	0,366	177,7	166,1
NaF	4,65	0,641	0,290	214,4[217,9]	215,2
NaCl	2,40	1,05	0,321	182,6[185,3]	178,6
NaBr	2,989	1,33	0,328	173,6[174,3]	169,2
NaI	3,237	1,51	0,345	163,2[162,3]	156,6
KF	2,674	1,31	0,298	189,8[194,5]	189,1
KCl	3,147	1,74	0,326	165,8[169,5]	161,6
KBr	3,298	1,48	0,336	158,5[159,3]	154,5
KI	3,533	1,17	0,348	149,9[151,1]	144,5
RbF	2,815	2,62	0,301	181,4	180,4
RbCl	3,291	1,56	0,323	159,3	155,4
RbBr	3,445	1,30	0,338	152,6	148,3
RbI	3,671	1,06	0,348	144,9	139,6

Os dados foram extraídos de várias tabelas de M. P. Tosi, Solid State Physics 16, 1 (1964).



**Figura 11** Concentração teórica dos elétrons de valência em um cristal de germânio. Os números associados às curvas de nível indicam a concentração de elétrons por célula primitiva, com quatro elétrons de valência por átomo (oito elétrons por célula primitiva). Observe o aumento da concentração no ponto médio da ligação Ge-Ge, uma característica das ligações covalentes. (Fonte: J. R. Chelikowsky e M. L. Cohen.)

a ligação é mais curta. Compare o comprimento da ligação do  $\text{Cl}_2$  (2 Å) com a distância interatômica do Ar no argônio sólido (3,76 Å); compare também as energias de coesão da Tabela 1. A diferença entre  $\text{Cl}_2$  e  $\text{Ar}_2$  é que o átomo de Cl possui cinco elétrons na camada 3p e o átomo de Ar possui seis, o número máximo da camada, de modo que a interação repulsiva é mais forte no Ar que no Cl.



**Figura 12** Energia de uma molécula de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) em referência aos átomos neutros separados por uma distância infinita. Uma energia negativa corresponde a uma interação atrativa. A curva N indica o resultado clássico, usando as densidades de carga dos átomos livres; a curva A é a energia do estado com os spins paralelos, levando em conta o princípio de exclusão de Pauli; a curva S é a energia do estado estável, com os spins antiparalelos. As curvas de nível representam a densidade de carga para os estados A e S.

Tabela 8 Grau de ionicidade de ligações em cristais binários

Cristal	Ionicidade	Cristal	Ionicidade
Si	0,00		
SiC	0,18		
Ge	0,00	GaAs	0,31
ZnO	0,62	CaSb	0,26
ZnS	0,62	AgCl	0,86
ZnSe	0,63	AgBr	0,85
ZnTe	0,61	AgI	0,77
CdO	0,79	MgO	0,84
CdS	0,69	MgS	0,79
CdSe	0,70	MgSe	0,79
CdTe	0,67		
InP	0,42	LiF	0,92
InAs	0,36	NaCl	0,94
InSb	0,32	RbF	0,96

Fonte: J. C. Phillips, *Bonds and bands in semiconductors*, Academic Press, 1973.

Nos elementos C, Si e Ge, faltam quatro elétrons para completar a última camada e portanto estes elementos (por exemplo) podem ter uma interação atrativa associada à superposição de cargas. A configuração eletrônica do carbono é  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Para formar um sistema tetraédrico de ligações covalentes, os átomos de carbono precisam ser promovidos para a configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Esta promoção a partir do estado fundamental requer 4 eV, um valor mais do que compensado pela formação das ligações tetraédricas.

Existe uma gradação contínua de cristais entre os iônicos e os covalentes. Muitas vezes é importante estimar o grau de ionicidade ou de covalência de uma ligação. Uma teoria semi-empírica da ionicidade de uma ligação em um cristal dielétrico foi proposta por J.C. Phillips; os resultados aparecem na Tabela 8.

### METAIS

A principal característica dos metais é o fato de que dispõem de muitos elétrons, em geral um ou dois por átomo, que estão livres para vagar por todo o cristal. Estes elétrons recebem o nome de elétrons de condução, pois são os responsáveis pela alta condutividade elétrica dos metais. Os elétrons de valência do átomo se tornam os elétrons de condução do metal.

A energia de ligação dos metais alcalinos é bem menor que a energia de ligação dos halógenos alcalinos: a ligação formada pelos elétrons de condução não é muito forte e as distâncias interatômicas são relativamente grandes. Os metais tendem a cristalizar em estruturas relativamente compactas como a hc, a cfc e a ccc e não em estruturas mais abertas como a do diamante.

Nos metais de transição, existe uma contribuição adicional de uma camada eletrônica interna (a camada *d*) para a energia de ligação. Por esta razão, os metais de transição são caracterizados por uma alta energia de ligação.

### PONTES DE HIDROGÊNIO

Como o hidrogênio neutro possui um elétron, tende a formar uma ligação covalente com apenas um átomo. Em certas circunstâncias, porém, um átomo de hidrogênio pode ser atraído simultaneamente por dois átomos, formando assim uma **ponte de hidrogênio** entre eles, com uma energia da ordem de 0,1 eV. Acredita-se que a ponte de hidrogênio seja uma ligação basicamente iônica, que se forma apenas entre os átomos mais eletronegativos, como o flúor, o oxigênio e o nitrogênio. Na forma iônica mais extrema da ponte de hidrogênio, o átomo de hidrogênio cede seu elétron para outro átomo da molécula; neste caso, a ponte de hidrogênio é formada apenas pelo próton. Os átomos unidos pelo próton ficam tão próximos um do outro que não sobra espaço para nenhum outro átomo; é por isso que as pontes de hidrogênio ligam apenas dois átomos (Fig. 13).

A ponte de hidrogênio é uma parte importante da interação entre as moléculas de  $H_2O$  e é responsável, juntamente com a atração eletrostática dos momentos dipolares, pelas curiosas propriedades físicas da água e do gelo. As pontes de hidrogênio também são importantes em certos cristais ferroelétricos e no DNA.

### RAIOS ATÔMICOS

As distâncias entre os átomos nos cristais podem ser medidas por difração de raios X com precisão de uma parte em 100.000. Podemos determinar qual é a contribuição do átomo A e qual é a contribuição do átomo B para a distância observada? É possível atribuir um significado absoluto ao raio de um átomo ou de um íon, independentemente da natureza e composição do cristal?

Estritamente falando, a resposta é não. A distribuição de carga nas vizinhanças de um átomo não é limitada por uma barreira rígida. Mesmo assim, o conceito de raio atômico pode ser usado para prever as distâncias interatômicas. Fases que nunca foram observadas podem ser previstas e suas constantes de rede estimadas a partir das propriedades aditivas dos raios atômicos. Além disso, muitas vezes é possível determinar a configuração atômica dos átomos de um cristal a partir da comparação entre os valores teóricos e experimentais das constantes de rede.

Para fazer previsões a respeito das constantes de rede, é conveniente atribuir (Tabela 9) conjuntos de raios internamente coerentes a vários tipos de ligações: um conjunto de raios para os cristais iônicos, com os íons ligados a outros seis, outro conjunto para cristais com a estrutura tetraédrica do diamante e outro conjunto para cristais compactos, como os dos metais, em que os íons estão ligados a outros doze.

Usando os valores dos raios do  $Na^+$  e do  $F^-$  que aparecem na Tabela 9, obtemos o valor de  $0,97 + 1,36 = 2,33 \text{ \AA}$  para a distância interatômica do cristal de NaF, enquanto o valor experimental é  $2,32 \text{ \AA}$ . Esta concordância é muito melhor do que se usássemos os raios do Na e do F em sua configuração normal (neutra), que levaria a  $2,58 \text{ \AA}$  para a distância interatômica do cristal. Este último valor é metade da soma da distância interatômica do sódio metálico com a distância interatômica da molécula de flúor.

A distância entre os átomos de carbono no diamante é  $1,54 \text{ \AA}$ ; metade deste valor é  $0,77 \text{ \AA}$ . No silício, que possui a mesma estrutura cristalina, metade da distância interatômica é  $1,17 \text{ \AA}$ . No SiC, cada átomo é cercado por quatro átomos do tipo oposto. Somando os raios do silício e

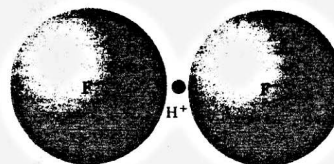


Figura 13 O íon de difluoreto de hidrogênio,  $HF_2$ , é estabilizado por uma ponte de hidrogênio. O diagrama mostra um modelo extremo da ponte, extremo no sentido de que o próton não está associado a nenhum elétron.



**Tabela 9 Raios atômicos e iônicos dos elementos**

Os valores, em Å, são apenas aproximados. As unidades são  $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ . Para as referências originais, veja W. B. Pearson, *Crystal chemistry and physics of metals and alloys*, Wiley, 1972.

[illegible]

do carbono, obtemos 1,94 Å para o comprimento da ligação C-Si, em boa concordância com o valor experimental de 1,89 Å. É este tipo de concordância (erros de menos de 5%) que encontramos ao usar tabelas de raios atômicos.

## Raios Iônicos

A Tabela 9 mostra os raios dos íons em cristais em que estes íons possuem 6 vizinhos mais próximos. Estes raios podem ser usados em combinação com a Tabela 10. Considere o caso do  $\text{BaTiO}_3$ , cuja constante de rede à temperatura ambiente é 4,004 Å. Supondo que a estrutura seja determinada pelos contatos Ba-O, o número de coordenação é 12 e a correção  $\Delta_{12}$  da Tabela 10 deve ser usada. Assim, temos:  $D_{12} = 1,35 + 1,40 + 0,19 = 2,94$  Å ou  $a = 4,16$  Å. Se é o contato Ti-O que determina a estrutura, o número de coordenação é 6 e temos  $D_6 = 0,68 + 1,40 = 2,08$  ou  $a = 4,16$  Å. O valor experimental da constante de rede é um pouco menor do que o valor teórico, o que sugere que a ligação não é puramente iônica, mas parcialmente covalente.

## ANÁLISE DE DEFORMAÇÕES ELÁSTICAS

Em nosso estudo das propriedades elásticas, vamos considerar um cristal como um meio contínuo e não como um arranjo periódico de átomos. Esta aproximação é válida em geral para ondas elásticas com um comprimento de onda maior que  $10^{-8}$  cm, o que corresponde a frequências entre  $10^{11}$  e  $10^{12}$  Hz. Algumas equações parecem complicadas por causa da inevitável multiplicação de índices nos símbolos, mas a idéia básica é simples: usamos a lei de Hooke e a segunda lei de Newton. De acordo com a **lei de Hooke**, em um sólido elástico a deformação é diretamente proporcional à tensão. A lei é válida apenas para pequenas deformações. Quando as deformações se tornam tão altas que a lei de Hooke deixa de ser satisfeita, dizemos que entramos em uma **região não-linear**.

A deformação  $\epsilon$  é especificada em termos das componentes  $\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}, \epsilon_{xy}, \epsilon_{yz}$  e  $\epsilon_{zx}$ , que serão definidas mais adiante. Consideramos apenas deformações infinitesimais. Não vamos fazer distinção entre deformações isotérmicas (em que a temperatura se mantém constante) e adiabáticas (em que a entropia se mantém constante). Em geral, as diferenças entre as constantes elásticas isotérmicas e adiabáticas são significativas apenas em altas temperaturas.

Imagine que três vetores ortogonais  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$ , de comprimento unitário, como os da Fig. 14, façam parte de um sólido. Depois que o sólido sofre um pequeno alongamento uniforme, os eixos mudam de orientação e de comprimento. Em um alongamento uniforme, o alongamento é o mesmo para todas as células primitivas do material. A relação entre os novos eixos  $\hat{x}'$ ,  $\hat{y}'$ ,  $\hat{z}'$  e os eixos antigos pode ser expressa pelo seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}' &= (1 + \epsilon_{xx})\hat{\mathbf{x}} + \epsilon_{xy}\hat{\mathbf{y}} + \epsilon_{xz}\hat{\mathbf{z}} ; \\ \mathbf{y}' &= \epsilon_{yx}\hat{\mathbf{x}} + (1 + \epsilon_{yy})\hat{\mathbf{y}} + \epsilon_{yz}\hat{\mathbf{z}} ; \\ \mathbf{z}' &= \epsilon_{zx}\hat{\mathbf{x}} + \epsilon_{zy}\hat{\mathbf{y}} + (1 + \epsilon_{zz})\hat{\mathbf{z}} . \end{aligned} \quad (26)$$

**Tabela 10** Uso dos raios iônicos padronizados da Tabela 9

No caso de cristais iônicos, a distância interatômica  $D$  é dada por  $D_N = R_C + R_A + \Delta_N$ , onde  $N$  é o número de coordenação do cátion,  $R_C$  e  $R_A$  são os raios padões do cátion e do ânion e  $\Delta_N$  é um termo de correção para o número de coordenação. Os resultados são válidos para a temperatura ambiente. (Fonte: Zachariasen.)

$N$	$\Delta_N(\text{\AA})$	$N$	$\Delta_N(\text{\AA})$	$N$	$\Delta_N(\text{\AA})$
1	-0,50	5	-0,05	9	+0,11
2	-0,31	6	0	10	+0,14
3	-0,19	7	+0,04	11	+0,17
4	-0,11	8	+0,08	12	+0,19

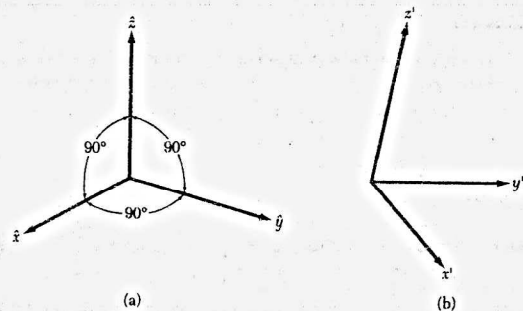


Figura 14 Sistema de coordenadas usado para descrever o estado de deformação; os eixos são unitários e ortogonais na ausência de deformações (a), mas mudam de orientação e comprimento após uma deformação (b).

O alongamento é definido através dos coeficientes  $\epsilon_{\alpha\beta}$ , que são muito menores do que a unidade se o alongamento é pequeno. Os eixos originais têm comprimento unitário, mas o mesmo não é necessariamente verdade para os novos eixos. Assim, por exemplo,

$$\mathbf{x}' \cdot \mathbf{x}' = 1 + 2\epsilon_{xx} + \epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + \epsilon_{zz}^2,$$

e, portanto,  $x' \approx 1 + \epsilon_{xx} + \dots$ . Assim, em primeira ordem, as variações do comprimento dos eixos  $\mathbf{x}'$ ,  $\mathbf{y}'$ ,  $\mathbf{z}'$  são  $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{yy}$  e  $\epsilon_{zz}$ .

Qual é o efeito do alongamento (26) sobre uma partícula que se encontra inicialmente no ponto  $\mathbf{r} = x\hat{\mathbf{x}} + y\hat{\mathbf{y}} + z\hat{\mathbf{z}}$ ? Se a deformação é uniforme, após o alongamento a partícula estará na posição  $\mathbf{r}' = x'\mathbf{x}' + y'\mathbf{y}' + z'\mathbf{z}'$ . Esta expressão é obviamente correta no caso de escolhermos o eixo  $\hat{\mathbf{x}}$ , de tal forma que  $\mathbf{r} = x\hat{\mathbf{x}}$ , já que nesse caso  $\mathbf{r}' = x'\mathbf{x}'$  por definição de  $\mathbf{x}'$ . O deslocamento  $\mathbf{R}$  causado pelo alongamento é definido por

$$\mathbf{R} \equiv \mathbf{r}' - \mathbf{r} = x(\mathbf{x}' - \hat{\mathbf{x}}) + y(\mathbf{y}' - \hat{\mathbf{y}}) + z(\mathbf{z}' - \hat{\mathbf{z}}), \quad (27)$$

e, portanto, de acordo com (26),

$$\mathbf{R}(\mathbf{r}) = (x\epsilon_{xx} + y\epsilon_{yx} + z\epsilon_{zx})\hat{\mathbf{x}} + (x\epsilon_{xy} + y\epsilon_{yy} + z\epsilon_{zy})\hat{\mathbf{y}} + (x\epsilon_{xz} + y\epsilon_{yz} + z\epsilon_{zz})\hat{\mathbf{z}}. \quad (28)$$

A Eq. (28) pode ser escrita de forma mais geral definindo funções  $u$ ,  $v$  e  $w$  tais que o deslocamento seja dado por

$$\mathbf{R}(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r})\hat{\mathbf{x}} + v(\mathbf{r})\hat{\mathbf{y}} + w(\mathbf{r})\hat{\mathbf{z}}. \quad (29)$$

Se o alongamento não é uniforme, precisamos relacionar  $u$ ,  $v$  e  $w$  às tensões locais. Tomamos a origem de  $\mathbf{r}$  nas proximidades da região de interesse. Em seguida, comparando as Eqs. (28) e (29), obtemos, expandindo  $\mathbf{R}$  em série de Taylor e fazendo  $\mathbf{R}(0) = 0$ ,

$$x\epsilon_{xx} \approx x \frac{\partial u}{\partial x}; \quad y\epsilon_{yx} \approx y \frac{\partial u}{\partial y}; \quad \text{etc.} \quad (30)$$

Costuma-se trabalhar com coeficientes  $e_{\alpha\beta}$  em vez de  $\epsilon_{\alpha\beta}$ . Para isso, definimos as componentes da deformação  $e_{xx}$ ,  $e_{yy}$  e  $e_{zz}$  através das relações

$$e_{xx} \equiv \epsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}; \quad e_{yy} \equiv \epsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}; \quad e_{zz} \equiv \epsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z}. \quad (31)$$

usando a Eq. (30). As outras componentes da tensão,  $e_{xy}$ ,  $e_{yz}$  e  $e_{zx}$ , são definidas em termos das mudanças dos ângulos entre os eixos; de acordo com a Eq. (26), temos:

$$\begin{aligned} e_{xy} &\equiv \mathbf{x}' \cdot \mathbf{y}' \approx \epsilon_{yx} + \epsilon_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}; \\ e_{yz} &\equiv \mathbf{y}' \cdot \mathbf{z}' \approx \epsilon_{zy} + \epsilon_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}; \\ e_{zx} &\equiv \mathbf{z}' \cdot \mathbf{x}' \approx \epsilon_{zx} + \epsilon_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}. \end{aligned} \quad (32)$$

Podemos substituir os sinais de aproximadamente igual ( $\approx$ ) por sinais de igual ( $=$ ) se desprezarmos os termos da ordem de  $\epsilon^2$ . Os seis coeficientes adimensionais  $e_{\alpha\beta}$  ( $=e_{\beta\alpha}$ ) definem univocamente a deformação.

### Dilatação

O aumento relativo de volume associado a um alongamento é chamado de dilatação. No caso de uma redução de volume causada, por exemplo, por uma pressão hidrostática, a dilatação é negativa. Após um alongamento, o volume de um cubo unitário de arestas  $\hat{\mathbf{x}}$ ,  $\hat{\mathbf{y}}$  e  $\hat{\mathbf{z}}$  se torna

$$V' = \mathbf{x}' \cdot \mathbf{y}' \times \mathbf{z}', \quad (33)$$

De acordo com a Eq. (26), temos:

$$\mathbf{x}' \cdot \mathbf{y}' \times \mathbf{z}' = \begin{vmatrix} 1 + \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & 1 + \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & 1 + \epsilon_{zz} \end{vmatrix} \approx 1 + e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}, \quad (34)$$

onde foram desprezados os produtos de duas componentes do alongamento. A expressão final da dilatação  $\delta$  é, portanto,

$$\delta \equiv \frac{V' - V}{V} \approx e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}. \quad (35)$$

### Componentes da Tensão

A tensão, definida como força por unidade de área, é expressa em termos de nove componentes:  $X_x, X_y, X_z, Y_x, Y_y, Y_z, Z_x, Z_y$  e  $Z_z$ . A letra principal indica a direção da força e o índice indica a normal ao plano ao qual a força é aplicada. Na Fig. 15, a componente da tensão  $X_x$  representa uma força aplicada na direção  $x$  a uma área unitária de um plano cuja normal está na direção  $x$ ; a componente  $X_y$  representa uma força aplicada na direção  $x$  a uma área unitária de um plano cuja normal está na direção  $y$ .

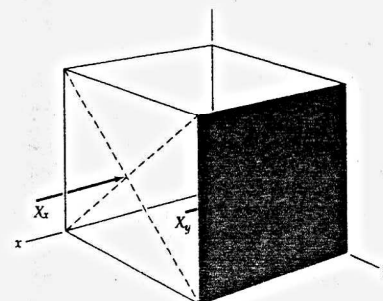


Figura 15 A componente  $X_x$  da tensão é uma força aplicada na direção  $x$  a uma área unitária de um plano cuja normal está na direção  $x$ ; a componente  $X_y$  representa uma força aplicada na direção  $x$  a uma área unitária de um plano cuja normal está na direção  $y$ .

cuja normal está na direção  $y$ . O número de componentes independentes da tensão pode ser reduzido de nove para seis aplicando ao cubo elementar (como na Fig. 16) a condição de que a aceleração angular seja nula e, portanto, o torque total também seja nulo. Nesse caso, temos:

$$Y_z = Z_y; \quad Z_x = X_z; \quad X_y = Y_x. \quad (36)$$

As seis componentes independentes podem ser, por exemplo,  $X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x$  e  $X_y$ .

As componentes da tensão têm dimensões de força por unidade de área ou energia por unidade de volume; as componentes da deformação são adimensionais.

### CONSTANTES DE DEFORMAÇÃO E RIGIDEZ ELÁSTICA

Para pequenas deformações, como vimos, a deformação é diretamente proporcional à tensão. Isto significa que as componentes da deformação são funções lineares das componentes da tensão:

$$\begin{aligned} e_{xx} &= S_{11}X_x + S_{12}Y_y + S_{13}Z_z + S_{14}Y_z + S_{15}Z_x + S_{16}X_y; \\ e_{yy} &= S_{21}X_x + S_{22}Y_y + S_{23}Z_z + S_{24}Y_z + S_{25}Z_x + S_{26}X_y; \\ e_{zz} &= S_{31}X_x + S_{32}Y_y + S_{33}Z_z + S_{34}Y_z + S_{35}Z_x + S_{36}X_y; \\ e_{yz} &= S_{41}X_x + S_{42}Y_y + S_{43}Z_z + S_{44}Y_z + S_{45}Z_x + S_{46}X_y; \\ e_{zx} &= S_{51}X_x + S_{52}Y_y + S_{53}Z_z + S_{54}Y_z + S_{55}Z_x + S_{56}X_y; \\ e_{xy} &= S_{61}X_x + S_{62}Y_y + S_{63}Z_z + S_{64}Y_z + S_{65}Z_x + S_{66}X_y. \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} X_x &= C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} + C_{14}e_{yz} + C_{15}e_{zx} + C_{16}e_{xy}; \\ Y_y &= C_{21}e_{xx} + C_{22}e_{yy} + C_{23}e_{zz} + C_{24}e_{yz} + C_{25}e_{zx} + C_{26}e_{xy}; \\ Z_z &= C_{31}e_{xx} + C_{32}e_{yy} + C_{33}e_{zz} + C_{34}e_{yz} + C_{35}e_{zx} + C_{36}e_{xy}; \\ Y_z &= C_{41}e_{xx} + C_{42}e_{yy} + C_{43}e_{zz} + C_{44}e_{yz} + C_{45}e_{zx} + C_{46}e_{xy}; \\ Z_x &= C_{51}e_{xx} + C_{52}e_{yy} + C_{53}e_{zz} + C_{54}e_{yz} + C_{55}e_{zx} + C_{56}e_{xy}; \\ X_y &= C_{61}e_{xx} + C_{62}e_{yy} + C_{63}e_{zz} + C_{64}e_{yz} + C_{65}e_{zx} + C_{66}e_{xy}. \end{aligned} \quad (38)$$

As constantes  $S_{11}, S_{12}, \dots$  são chamadas de **constantes de deformação** e têm dimensões de área/força ou volume/energia; as constantes  $C_{11}, C_{12}, \dots$  recebem o nome de **constantes de rigidez elástica** e têm dimensões de força/área ou energia/volume.

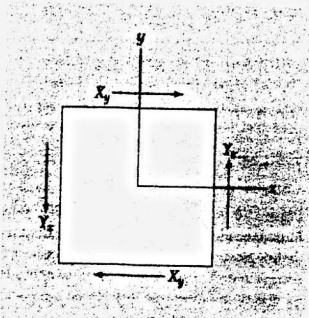


Figura 16 Demonstração de que para um corpo em equilíbrio estático,  $Y_i = X_j$ . Como a soma das forças na direção  $x$  é zero e a soma das forças na direção  $y$  é zero, a força total é zero. Para que o torque também se anule, é preciso que  $Y_i = X_j$ .

### Densidade de Energia Elástica

As 36 constantes da Eq. (37) ou (38) não são todas independentes. Na aproximação da lei de Hooke, a densidade de energia elástica  $U$  é uma função quadrática das deformações (a expressão é a mesma da energia de uma mola comprimida). Assim, podemos escrever

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 \bar{C}_{\lambda\mu} e_{\lambda} e_{\mu}, \quad (39)$$

onde os índices 1 a 6 são definidos da seguinte forma:

$$1 \equiv xx; \quad 2 \equiv yy; \quad 3 \equiv zz; \quad 4 \equiv yz; \quad 5 \equiv zx; \quad 6 \equiv xy. \quad (40)$$

As constantes  $\bar{C}$  estão relacionadas às constantes  $C$  através da Eq. (42).

De acordo com a definição de energia potencial, as componentes da tensão podem ser obtidas derivando  $U$  em relação às diferentes componentes da deformação. Considere a tensão  $X_i$  aplicada a uma das faces do cubo unitário, com a face oposta mantida em repouso:

$$X_i = \frac{\partial U}{\partial e_{ix}} = \frac{\partial U}{\partial e_1} = \bar{C}_{11}e_1 + \frac{1}{2} \sum_{\beta=2}^6 (\bar{C}_{1\beta} + \bar{C}_{\beta 1})e_{\beta}. \quad (41)$$

Observe que apenas a combinação  $\bar{C}_{\alpha\beta} + \bar{C}_{\beta\alpha}$  aparece nas relações tensão-deformação. Isto significa que as constantes de rigidez elástica são simétricas:

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\bar{C}_{\alpha\beta} + \bar{C}_{\beta\alpha}) = C_{\beta\alpha}. \quad (42)$$

Assim, as trinta e seis constantes de rigidez elástica se reduzem a vinte e uma.

### Constantes de Rigidez Elástica de Cristais Cúbicos

O número de constantes de rigidez elástica diminui ainda mais quando o material apresenta simetrias em sua rede cristalina. Vamos agora mostrar que nos cristais cúbicos existem apenas três constantes de rigidez elástica independentes.

Vamos demonstrar que a densidade de energia elástica de um cristal cúbico é dada por uma expressão da forma

$$U = \frac{1}{2}C_{11}(e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2}C_{44}(e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{xy}^2) + C_{12}(e_{yy}e_{zz} + e_{zz}e_{xx} + e_{xx}e_{yy}), \quad (43)$$

e que não existem outros termos quadráticos, isto é, que termos como

$$(e_{xx}e_{xy} + \dots); \quad (e_{yz}e_{zx} + \dots); \quad (e_{xx}e_{yz} + \dots) \quad (44)$$

não estão presentes.

O requisito mínimo de simetria para uma estrutura cúbica é a existência de quatro eixos de rotação de terceira ordem. Estes eixos estão na direção  $[111]$  e direções equivalentes (Fig. 17). O efeito de uma rotação de  $2\pi/3$  em torno destes eixos é intercambiar os eixos  $x, y$  e  $z$  de acordo com as seguintes seqüências:

$$\begin{aligned} x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x; & \quad -x \rightarrow z \rightarrow y \rightarrow -x; \\ x \rightarrow z \rightarrow -y \rightarrow x; & \quad -x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow -x, \end{aligned} \quad (45)$$

dependendo do eixo escolhido. Na primeira destas seqüências, por exemplo,

$$e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2 \rightarrow e_{yy}^2 + e_{zz}^2 + e_{xx}^2,$$

e analogamente para os outros termos entre parênteses da Eq. (43). Isto mostra que a Eq. (43) é invariante em relação às operações de rotação consideradas. Por outro lado, nos termos que aparecem na Eq. (44), pelo menos um dos índices aparece um número ímpar de vezes. Isto faz com que algumas das seqüências de rotações (45) façam o termo mudar de sinal, já que, por

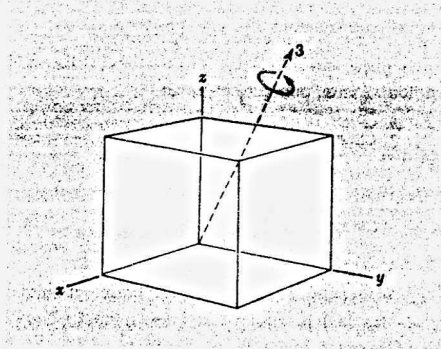


Figura 17 Uma rotação de  $2\pi/3$  em torno do eixo de terceira ordem mostrado na figura equivale às seguintes transformações:  $x \rightarrow y$ ;  $y \rightarrow z$ ;  $z \rightarrow x$ .

exemplo,  $e_{xy} = -e_{x(-y)}$ . Isto significa que os termos (44) não são invariantes em relação a estas operações de rotação.

Resta mostrar que os fatores numéricos da Eq. (43) estão corretos. De acordo com a Eq. (41),

$$\partial U / \partial e_{xx} = X_x = C_{11}e_{xx} + C_{12}(e_{yy} + e_{zz}). \quad (46)$$

O coeficiente de  $e_{xx}$ ,  $C_{11}$ , é o mesmo da Eq. (38). Prosseguindo a análise, vemos que

$$C_{12} = C_{13}; \quad C_{14} = C_{15} = C_{16} = 0. \quad (47)$$

Além disso, de acordo com a Eq. (43), temos:

$$\partial U / \partial e_{xy} = X_y = C_{44}e_{xy}; \quad (48)$$

comparando este resultado com a Eq. (38), vemos que

$$C_{61} = C_{62} = C_{63} = C_{64} = C_{65} = 0; \quad C_{66} = C_{44}. \quad (49)$$

Assim, no caso de um cristal cúbico, os valores das constantes de rigidez elástica se reduzem à matriz

	$e_{xx}$	$e_{yy}$	$e_{zz}$	$e_{yz}$	$e_{zx}$	$e_{xy}$
$X_x$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{12}$	0	0	0
$Y_y$	$C_{12}$	$C_{11}$	$C_{12}$	0	0	0
$Z_z$	$C_{12}$	$C_{12}$	$C_{11}$	0	0	0
$Y_z$	0	0	0	$C_{44}$	0	0
$Z_x$	0	0	0	0	$C_{44}$	0
$X_y$	0	0	0	0	0	$C_{44}$

(50)

No caso dos cristais cúbicos, as constantes de rigidez elástica e de deformação estão relacionadas através das seguintes expressões:

$$C_{14} = 1/S_{44}; \quad C_{11} - C_{12} = (S_{11} - S_{12})^{-1}; \quad C_{11} + 2C_{12} = (S_{11} + 2S_{12})^{-1}. \quad (51)$$

Estas relações podem ser obtidas calculando a matriz inversa de (50).

### Módulo de Elasticidade e Compressibilidade

Considere a dilatação uniforme  $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = \delta/3$ . Para esta deformação, a densidade de energia (43) de um cristal cúbico é

$$U = \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12})\delta^2. \quad (52)$$

Podemos definir o **módulo de elasticidade B** através da relação

$$U = \frac{1}{2}B\delta^2, \quad (53)$$

que é equivalente à definição  $-Vdp/dV$ . Para um cristal cúbico,

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}). \quad (54)$$

A **compressibilidade K** é definida como o recíproco do módulo de elasticidade:  $K = 1/B$ . Os módulos de elasticidade dos elementos aparecem na Tabela 3.

### ONDAS ELÁSTICAS EM CRISTAIS CÚBICOS

Analisando as forças que agem sobre um elemento de volume de um cristal, como nas Figs. 18 e 19, obtemos a equação de movimento na direção x

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z}; \quad (55)$$

onde  $\rho$  é a densidade e  $u$  é o deslocamento na direção x. É possível escrever equações análogas para as direções y e z. De acordo com as Eqs. (38) e (50), temos, para um cristal cúbico,

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial e_{xx}}{\partial x} + C_{12} \left( \frac{\partial e_{yy}}{\partial x} + \frac{\partial e_{zz}}{\partial x} \right) + C_{44} \left( \frac{\partial e_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial e_{zx}}{\partial z} \right); \quad (56)$$

onde as direções x, y e z são paralelas às arestas do cubo. Usando as definições (31) e (32) das componentes da deformação, temos:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + C_{44} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} \right), \quad (57a)$$

onde u, v e w são as componentes do deslocamento R, definido pela Eq. (29).

As equações de movimento para  $\partial^2 v / \partial t^2$  e  $\partial^2 w / \partial t^2$  podem ser obtidas por simetria a partir da Eq. (57a):

$$\rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + C_{44} \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial y \partial z} \right); \quad (57b)$$

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} + C_{44} \left( \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial z} \right). \quad (57c)$$

Vamos agora examinar algumas soluções destas equações para casos particulares.

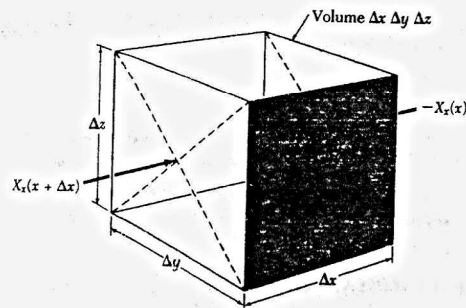
#### Onas na Direção [100]

Uma solução da Eq. (57a) é dada pela onda longitudinal

$$u = u_0 \exp [i(Kx - \omega t)], \quad (58)$$

onde u é a componente x do deslocamento da partícula. Tanto a direção do vetor de onda como a direção do movimento das partículas são paralelas à aresta x do cubo. O vetor de onda é  $K = 2\pi/\lambda$  e  $\omega = 2\pi\nu$  é a frequência angular. Substituindo a Eq. (58) na Eq. (57a), obtemos:





**Figura 18** Cubo de volume  $\Delta x \Delta y \Delta z$  submetido a uma tensão  $-X_x(x)$  na face perpendicular ao eixo  $x$  no ponto  $x$  e a uma tensão  $X_x(x) + \frac{\partial X_x}{\partial x} \Delta x$  na face perpendicular ao eixo  $x$  no ponto  $x + \Delta x$ . A força resultante é  $\left(\frac{\partial X_x}{\partial x} \Delta x\right) \Delta y \Delta z$ . Outras forças na direção  $x$ , que resultam da variação das tensões  $X_x$  e  $X_y$  ao longo do cubo, não estão mostradas na figura. A componente  $x$  da força total que age sobre o cubo é

$$F_x = \left( \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \right) \Delta x \Delta y \Delta z.$$

De acordo com a segunda lei de Newton, esta força é igual à massa do cubo multiplicada pela componente da aceleração na direção  $x$ . A massa é  $\rho \Delta x \Delta y \Delta z$  e a aceleração é  $\partial^2 u / \partial t^2$ .

$$\omega^2 \rho = C_{11} K^2; \quad (59)$$

e, portanto, a velocidade  $\omega/K$  de uma onda longitudinal na direção  $[100]$  é dada por

$$v_x = \nu \lambda = \omega/K = (C_{11}/\rho)^{1/2}. \quad (60)$$

Considere uma onda transversal ou de cisalhamento com o vetor de onda na direção da aresta  $x$  do cubo e o movimento das partículas na direção  $y$ :

$$v = v_0 \exp [i(Kx - \omega t)]. \quad (61)$$

Substituindo a Eq. (61) na Eq. (57b), obtemos a relação de dispersão

$$\omega^2 \rho = C_{44} K^2; \quad (62)$$

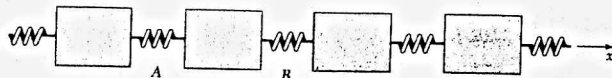
e, portanto, a velocidade  $\omega/K$  de uma onda transversal na direção  $[100]$  é dada por

$$v_x = (C_{44}/\rho)^{1/2}. \quad (63)$$

A mesma velocidade é obtida se o movimento das partículas for na direção  $z$ . Assim, para  $\mathbf{K}$  na direção  $[100]$  as duas ondas de cisalhamento independentes têm velocidades iguais. O mesmo não acontece se a direção  $\mathbf{K}$  não coincidir com um dos eixos cristalinis.

### Ondas na Direção $[110]$

Existe um interesse especial pelas ondas que se propagam na direção da diagonal de uma das faces de um cristal cúbico, já que é possível determinar as três constantes de rigidez elástica a partir das três velocidades de propagação nesta direção.



**Figura 19** Se as molas A e B são submetidas à mesma força e, portanto, sofrem a mesma deformação, a força aplicada ao bloco situado entre as duas molas é nula. Isto ilustra o fato de que uma tensão uniforme  $X_x$  aplicada a um sólido não implica a aplicação de nenhuma força a um elemento de volume. Por outro lado, se a mola B é submetida a uma força maior e, portanto, é mais deformada que a mola A, o bloco situado entre as molas é acelerado por uma força  $F(B) - F(A)$ . Analogamente, um elemento de volume submetido a tensões diferentes nas suas extremidades é submetido a uma tensão  $X_x(B) - X_x(A)$ .

Considere uma onda de cisalhamento que se propaga no plano  $xy$  com o movimento das partículas na direção  $z$

$$w = w_0 \exp [i(K_x x + K_y y - \omega t)]. \quad (64)$$

De acordo com a Eq. (57c), temos:

$$\omega^2 \rho = C_{44} (K_x^2 + K_y^2) = C_{44} K^2, \quad (65)$$

independentemente da direção de propagação da onda no plano  $xy$ .

Para analisar as ondas que se propagam no plano  $xy$  com o movimento das partículas no plano  $xy$ , vamos fazer

$$u = u_0 \exp [i(K_x x + K_y y - \omega t)]; \quad v = v_0 \exp [i(K_x x + K_y y - \omega t)]. \quad (66)$$

De acordo com as Eqs. (57a) e (57b),

$$\omega^2 \rho u = (C_{11} K_x^2 + C_{44} K_y^2) u + (C_{12} + C_{44}) K_x K_y v; \quad (67)$$

$$\omega^2 \rho v = (C_{11} K_y^2 + C_{44} K_x^2) v + (C_{12} + C_{44}) K_x K_y u.$$

Este sistema de equações tem uma solução particularmente simples para uma onda na direção  $[110]$ , caso em que  $K_x = K_y = K/\sqrt{2}$ . A condição para que haja uma solução é que o determinante dos coeficientes de  $u$  e  $v$  na Eq. (67) seja nulo (uma equação deste tipo é chamada de equação secular):

$$\begin{vmatrix} -\omega^2 \rho + \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})K^2 & \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})K^2 \\ \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})K^2 & -\omega^2 \rho + \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})K^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (68)$$

Esta equação leva a duas relações de dispersão:

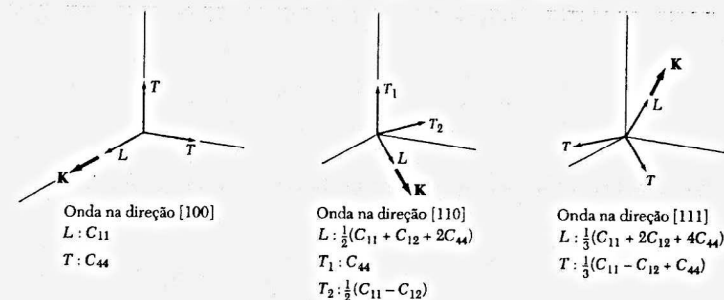
$$\omega^2 \rho = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})K^2; \quad \omega^2 \rho = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})K^2. \quad (69)$$

A primeira relação de dispersão está associada a uma onda longitudinal; a segunda, a uma onda transversal. Para determinar a direção de deslocamento das partículas, substituímos a primeira relação de dispersão da Eq. (69) na primeira Eq. (67), obtendo a relação

$$\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})K^2 u = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})K^2 u + \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})K^2 v, \quad (70)$$

que mostra que  $u = v$ . Assim, as partículas se deslocam na direção  $[110]$ , paralelamente ao vetor  $\mathbf{K}$  (Fig. 20). Substituindo a segunda relação de dispersão da Eq. (69) na primeira Eq. (67), obtemos a relação

$$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})K^2 u = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})K^2 u + \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})K^2 v, \quad (71)$$



**Figura 20** Constantes elásticas efetivas para os três modos de ondas elásticas nas direções principais de propagação dos cristais cúbicos. Os dois modos transversais são equivalentes para ondas se propagando nas direções  $[100]$  e  $[111]$ .

**Tabela 11** Constantes de rigidez elástica adiabática em baixas temperaturas e à temperatura ambiente de alguns elementos que formam cristais cúbicos

Os valores a 0 K foram obtidos por extrapolação de medidas executadas reduzindo a temperatura até 4 K. A tabela foi compilada com a ajuda do professor Charles S. Smith.

Elemento	Constantes de rigidez elástica ( $10^{11}$ N/m <sup>2</sup> )			Temperatura, K	Densidade, g/cm <sup>3</sup>
	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$		
W	5,326	2,049	1,631	0	19,317
	5,233	2,045	1,607	300	—
Ta	2,663	1,582	0,874	0	16,696
	2,609	1,574	0,818	300	—
Cu	1,762	1,249	0,818	0	9,018
	1,684	1,214	0,754	300	—
Ag	1,315	0,973	0,511	0	10,635
	1,240	0,937	0,461	300	—
Au	2,016	1,697	0,454	0	19,488
	1,923	1,631	0,420	300	—
Al	1,143	0,619	0,316	0	2,733
	1,068	0,607	0,282	300	—
K	0,0416	0,0341	0,0286	4	—
	0,0370	0,0314	0,0188	295	—
Pb	0,555	0,454	0,194	0	11,599
	0,495	0,423	0,149	300	—
Ni	2,612	1,508	1,317	0	8,968
	2,508	1,500	1,235	300	—
Pd	2,341	1,761	0,712	0	12,132
	2,271	1,761	0,717	300	—

e, portanto,  $u = -v$ . Neste caso, o deslocamento das partículas é na direção  $[1\bar{1}0]$ , perpendicularmente ao vetor  $\mathbf{K}$ .

A Tabela 11 mostra os valores das constantes de rigidez elástica adiabática em baixas temperaturas e à temperatura ambiente para alguns elementos que formam cristais cúbicos. Observe que as constantes de rigidez elástica tendem a diminuir quando a temperatura aumenta. A Tabela 12 mostra os valores das constantes de rigidez elástica adiabática de algumas outras substâncias à temperatura ambiente.

**Tabela 12** Constantes de rigidez adiabática à temperatura ambiente ou 300 K de algumas substâncias que formam cristais cúbicos

	Constantes de rigidez elástica ( $10^{11}$ N/m <sup>2</sup> )		
	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
Diamante	10,76	1,25	5,76
Na	0,073	0,062	0,042
Li	0,135	0,114	0,088
Ge	1,285	0,483	0,680
Si	1,66	0,639	0,796
GaSb	0,885	0,404	0,433
InSb	0,672	0,367	0,302
MgO	2,86	0,87	1,48
NaCl	0,487	0,124	0,126

Para um dado módulo e direção do vetor de onda  $\mathbf{K}$ , existem três modos normais de movimento ondulatório. No caso geral, a polarização (direção de deslocamento das partículas) não é paralela nem perpendicular a  $\mathbf{K}$ . Nas direções especiais de propagação  $[100]$ ,  $[111]$  e  $[110]$  de um cristal cúbico, dois dos três modos para um dado  $\mathbf{K}$  são tais que o movimento das partículas é perpendicular a  $\mathbf{K}$  e no terceiro modo o movimento é paralelo a  $\mathbf{K}$  (onda longitudinal). A análise é muito mais simples para essas direções especiais do que para as outras direções.

## RESUMO

- A interação responsável pela coesão dos cristais dos gases inertes é a interação de van der Waals (interação entre dipolos induzidos), que é inversamente proporcional à sexta potência da distância.
- A interação repulsiva entre os átomos é causada principalmente pela repulsão eletrostática das nuvens eletrônicas, que está associada ao princípio de exclusão de Pauli.
- A interação responsável pela coesão dos cristais iônicos é a atração eletrostática entre íons de cargas opostas. A energia eletrostática de um conjunto de  $N$  pares de íons de carga  $\pm q$  é dada por

$$(CGS) \quad U = -N\alpha \frac{q^2}{R} = -N \sum \frac{(\pm)q^2}{r_{ij}},$$

onde  $\alpha$  é a constante de Madelung e  $R$  é a distância entre vizinhos mais próximos.

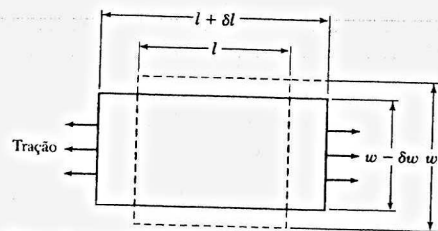
- A interação responsável pela coesão dos metais está associada à redução da energia cinética dos elétrons da última camada, quando se tornam livres para vagar pelo cristal.
- A interação responsável pela coesão dos cristais covalentes é o compartilhamento de elétrons por átomos vizinhos.

## Problemas

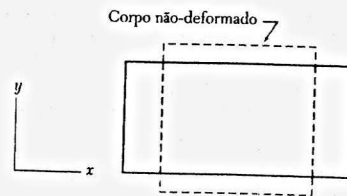
- Sólido quântico.** Em um sólido quântico, a principal energia repulsiva é o movimento de ponto zero dos átomos. Considere um modelo unidimensional do He<sup>4</sup> no qual cada átomo de He está confinado a um segmento de reta de comprimento  $L$ . Supondo que no estado fundamental o comprimento de onda de cada átomo é metade do comprimento de onda do átomo livre, determine a energia cinética de ponto zero por partícula.
- Energia de coesão do neônio ccc e cfc.** Use o potencial de Lennard-Jones para calcular a razão entre as energias de coesão do neônio nas estruturas ccc e cfc. (Resposta: 0,958.) No caso da rede ccc, os resultados da parte dos somatórios da Eq. (11) que depende de  $p_{ij}$  são os seguintes:

$$\sum_j p_{ij}^{-12} = 9,11418; \quad \sum_j p_{ij}^{-6} = 12,2533.$$

- Hidrogênio sólido molecular.** Medidas realizadas em H<sub>2</sub> gasoso mostram que os parâmetros de Lennard-Jones são  $\epsilon = 50 \times 10^{-16}$  erg e  $\sigma = 2,96$  Å. Determine a energia de coesão do H<sub>2</sub> em kJ por mol; faça o cálculo para a estrutura cfc, tratando as moléculas de H<sub>2</sub> como esferas. O valor experimental da energia de coesão é 0,751 kJ/mol, muito menor que o valor teórico. Isto mostra que, neste caso, as correções quânticas são importantes.
- Possibilidade de cristais iônicos R<sup>+</sup>R<sup>-</sup>.** Imagine um cristal formado com os íons positivo e negativo do mesmo átomo ou molécula  $\mathbf{R}$ . Acredita-se que isto possa ocorrer com certas moléculas orgânicas, mas não quando  $\mathbf{R}$  é um átomo isolado. Use os dados das Tabelas 5 e 6 para estimar a estabilidade de um cristal iônico do tipo Na<sup>+</sup>Na<sup>-</sup> com a estrutura do NaCl, comparando a energia de coesão deste tipo de cristal com a do sódio metálico. Calcule a energia para a distância interatômica do sódio metálico e tome a afinidade eletrônica do Na como sendo 0,78 eV.
- Cristal iônico unidimensional.** Considere uma linha de  $2N$  íons de cargas alternadamente  $+q$  e  $-q$  com uma energia potencial repulsiva  $A/R^n$  entre vizinhos mais próximos. (a) Mostre que na distância de equilíbrio



**Figura 21** O módulo de Young é definido como a razão tensão/deformação para uma tensão de tração agindo ao longo de uma direção, com os lados da amostra livres. A razão de Poisson é definida como a razão  $(\delta w/w)/(\delta l/l)$  para a mesma geometria.



**Figura 22** Esta deformação pode ser considerada como a combinação de dois cisalhamentos,  $e_{xx}$  e  $e_{yy} = -e_{xx}$ .

$$(CGS) \quad U(R_0) = -\frac{2Nq^2 \ln 2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

(b) Suponha que o cristal seja comprimido de tal forma que  $R_0 \rightarrow R_0(1 - \delta)$ . Mostre que o trabalho por unidade de comprimento necessário para comprimir o cristal é dado aproximadamente por  $C\delta^2/2$ , onde

$$(CGS) \quad C = \frac{(n-1)q^2 \ln 2}{R_0}.$$

Para converter os resultados para o SI, substitua  $q^2$  por  $q^2/4\pi\epsilon_0$ . Nota: Este resultado não pode ser obtido a partir da expressão de  $R_0$ ; é preciso usar a expressão completa de  $U(R)$ .

6. **Estrutura do ZnS cúbico.** Usando os valores de  $\lambda$  e  $\rho$  da Tabela 7 e as constantes da Madelung dadas no texto, calcule a energia de coesão do KCl na estrutura do ZnS cúbico descrita no Capítulo 1. Compare o resultado com o valor da energia de coesão do KCl na estrutura do NaCl.
7. **Cristais iônicos divalentes.** O óxido de bário tem a estrutura do NaCl. Estime as energias de coesão por par de íons dos cristais hipotéticos  $Ba^{2+}O^{2-}$  e  $Ba^{2+}O^{2-}$  em relação a átomos isolados separados por uma distância infinita. O valor experimental da distância entre vizinhos mais próximos é  $R_0 = 2,76$  Å, o primeiro e segundo potenciais de ionização do Ba são 5,19 e 9,96 eV e as afinidades eletrônicas do primeiro e segundo elétrons acrescentados ao oxigênio neutro são 1,5 e -9,0 eV. A primeira afinidade eletrônica do átomo de oxigênio neutro é a energia liberada na reação  $O + e \rightarrow O^-$ ; a segunda afinidade eletrônica é a energia liberada na reação  $O^- + e \rightarrow O^{2-}$ . Quais são os estados de valência mais estáveis? Suponha que  $R_0$  seja a mesma para as duas formas e despreze a energia repulsiva.
8. **Módulo de Young e razão de Poisson.** Um cristal cúbico é submetido a uma tração na direção [100]. Determine expressões para o módulo de Young e a razão de Poisson, definidos na Fig. 21, em função da rigidez elástica.
9. **Velocidade de uma onda longitudinal.** Mostre que a velocidade de uma onda longitudinal na direção [111] em um cristal cúbico é dada por  $v_L = [(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/3\rho]^{1/2}$ . Sugestão: Em uma onda deste tipo,  $u = v = w$ . Faça  $u = u_0 e^{i(Kx + y + z)/\sqrt{3} - i\omega t}$ , e use a Eq. (57a).
10. **Velocidade de uma onda transversal.** Mostre que a velocidade de ondas transversais na direção [111] de um cristal cúbico é dada por  $v_T = [(C_{11} - C_{12} + C_{44})/3\rho]^{1/2}$ . Sugestão: Veja o Problema 9.
11. **Constante de cisalhamento efetiva.** Mostre que a constante de cisalhamento  $(C_{11} - C_{12})/2$  em um cristal cúbico é definida fazendo  $e_{xx} = -e_{yy} = e/2$  e fazendo todas as outras deformações iguais a zero, como na Fig. 22. Sugestão: A densidade de energia é dada pela Eq. (43); defina uma constante  $C'$  tal que  $U = C'e^2/2$ .
12. **Uso de um determinante.** Sabe-se que uma matriz de dimensão  $R$  na qual todos os elementos são 1 tem raízes  $R$  e 0, com a raiz  $R$  ocorrendo uma vez e as raízes 0 ocorrendo  $R - 1$  vezes. Se todos os elementos têm o valor  $p$ , as raízes são  $Rp$  e 0. (a) Mostre que se todos os elementos diagonais são  $q$  e todos os outros elementos são  $p$ , existe uma raiz igual a  $(R - 1)p + q$  e existem  $R - 1$  raízes iguais a  $q - p$ . (b) Mostre, a partir da Eq. (57), que para uma onda elástica na direção [111] de um cristal cúbico a equação que fornece o valor de  $\omega^2$  em função de  $K$  é

$$\begin{vmatrix} q - \omega^2 \rho & p & p \\ p & q - \omega^2 \rho & p \\ p & p & q - \omega^2 \rho \end{vmatrix} = 0,$$

onde  $q = K^2(C_{11} + 2C_{44})/3$  e  $p = K^2(C_{12} + C_{44})/3$ . Esta equação expressa a condição para que um sistema de três equações homogêneas com as componentes  $u, v$  e  $w$  do deslocamento como incógnitas tenha solução. Use o resultado do item (a) para determinar os três valores de  $\omega^2$ ; calcule as velocidades correspondentes,  $\omega/K$ , e compare com os resultados dos Problemas 9 e 10.

13. **Propagação em uma direção genérica.** (a) Por substituição da Eq. (57), obtenha a equação secular que expressa a condição para que o deslocamento

$$\mathbf{R}(\mathbf{r}) = [u_0 \hat{x} + v_0 \hat{y} + w_0 \hat{z}] \exp [i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$$

represente uma onda elástica em um cristal cúbico. (b) A soma das raízes de uma equação secular é igual à soma dos elementos da diagonal,  $a_{ii}$ . Mostre a partir do resultado do item (a) que a soma dos quadrados das velocidades das três ondas elásticas em qualquer direção de um cristal cúbico é igual a  $(C_{11} + 2C_{44})/\rho$ . Sugestão: Lembre-se de que  $v_i^2 = \omega^2/K^2$ .

14. **Crítérios de estabilidade.** O critério para que um cristal cúbico com um átomo na célula primitiva seja estável em relação a deformações homogêneas é que a densidade de energia elástica (43) seja positiva para qualquer direção de deformação. Que restrições este critério impõe às constantes de rigidez elástica? (Em linguagem matemática, o problema consiste em determinar as condições para que uma forma quadrática real e simétrica seja positiva definida. A solução pode ser encontrada em livros de álgebra; veja também Korn e Korn, *Mathematical Handbook*, McGraw-Hill, 1961, Sec. 13.5-6). Resposta:  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} > 0$ ,  $C_{11}^2 - C_{11}^2 > 0$  e  $C_{11} + 2C_{12} > 0$ . Para um exemplo da instabilidade que acontece quando  $C_{11} \approx C_{12}$ , veja L. R. Testardi et al., *Phys. Rev. Letters* **15**, 250 (1965).

## *Fônons I. Vibrações da Rede Cristalina*

### **VIBRAÇÕES EM CRISTAIS COM BASE MONOATÔMICA**

Primeira zona de Brillouin

Velocidade de grupo

Limite para grandes comprimentos de onda

Determinação experimental das constantes  
de força

### **VIBRAÇÕES EM CRISTAIS COM BASE DIATÔMICA**

### **QUANTIZAÇÃO DAS ONDAS ELÁSTICAS**

### **MOMENTO DE UM FÔNON**

### **ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE FÔNONS**

### **RESUMO**

### **PROBLEMAS**

1. Cadeia linear monoatômica
2. Equação de uma onda contínua
3. Base de dois átomos diferentes
4. Anomalia de Kohn
5. Cadeia diatômica
6. Vibrações atômicas em um metal
7. Modos de fônons macios

O Capítulo 5 trata das propriedades térmicas dos fônons.



## VIBRAÇÕES EM CRISTAIS COM BASE MONOATÔMICA

Considere as vibrações elásticas em um cristal com um átomo na célula primitiva. Estamos interessados em determinar a frequência de uma onda elástica em termos do vetor de onda e das constantes elásticas.

A solução matemática é mais simples nas direções de propagação [100], [110] e [111] em cristais cúbicos. Estas são as direções de uma aresta do cubo, da diagonal de uma das faces e de uma diagonal do cubo. Quando uma onda se propaga ao longo de uma destas direções, planos inteiros de átomos se movem em fase, com os deslocamentos paralelos ou perpendiculares à direção do vetor de onda. Nesse caso, podemos descrever com uma única coordenada  $u$ , o deslocamento do plano  $s$  em relação à posição de equilíbrio. O problema se torna, portanto, unidimensional. Para cada vetor de onda existem três modos como soluções para  $u$ , um em que a polarização é longitudinal (Fig. 2) e dois em que a polarização é transversal (Fig. 3).

Vamos supor que a resposta elástica do cristal seja uma função linear das forças. Isto equivale a supor que a energia elástica é uma função quadrática do deslocamento relativo de dois pontos quaisquer do cristal. Os termos da energia que variam linearmente com o deslocamento desaparecem no equilíbrio (veja o mínimo da Fig. 3.6). Termos cúbicos e de ordem mais elevada podem ser desprezados para pequenas deformações elásticas.

Vamos supor que a força sobre o plano  $s$  causada pelo deslocamento do plano  $s + p$  seja proporcional à diferença  $u_{s+p} - u_s$  entre os deslocamentos. Para tornar o problema mais simples, vamos considerar apenas as interações entre vizinhos mais próximos, com  $p = \pm 1$ . A força total sobre o plano  $s$  causada pelo deslocamento dos planos  $s \pm 1$  é dada por

$$F_s = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s). \quad (1)$$

Esta expressão tem a mesma forma que a lei de Hooke.

A constante  $C$  é a **constante de força** entre vizinhos mais próximos e é diferente para ondas longitudinais e transversais. É conveniente daqui em diante considerar  $C$  como sendo definida para um átomo do plano, caso em que  $F_s$  é a força a que está submetido um átomo do plano  $s$ .

A equação de movimento de um átomo do plano  $s$  é

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s), \quad (2)$$

onde  $M$  é a massa do átomo. Estamos interessados em soluções nas quais todos os deslocamentos têm a mesma variação com o tempo  $\exp(-i\omega t)$ . Nesse caso,  $d^2 u_s / dt^2 = -\omega^2 u_s$ , e a Eq. (2) se torna

$$-M\omega^2 u_s = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s). \quad (3)$$

As soluções desta equação são ondas progressivas da forma

$$u_{s\pm 1} = u \exp(isKa) \exp(\pm iKa), \quad (4)$$

onde  $a$  é a distância entre os planos e  $K$  é o módulo do vetor de onda  $K$  (daqui em diante, a expressão "módulo de" será omitida e  $K$  será chamado simplesmente de vetor de onda). O valor de  $a$  depende da direção de  $K$ .

De acordo com as Eqs. (3) e (4), temos:

$$-\omega^2 M u \exp(isKa) = C u [\exp[i(s+1)Ka] + \exp[i(s-1)Ka] - 2 \exp(isKa)]. \quad (5)$$

Dividindo ambos os membros por  $u \exp(isKa)$ , temos:

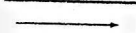
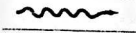
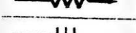
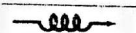
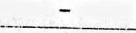
	Nome	Fenômeno
	Elétron	—
	Fóton	Onda eletromagnética
	Fônon	Onda elástica
	Plásmion	Onda eletrônica coletiva
	Mágnon	Onda de magnetização
—	Polaron	Elétron + deformação elástica
—	Éxciton	Onda de polarização

Figura 1 Algumas excitações elementares em sólidos.

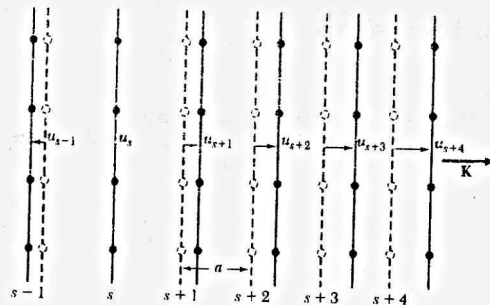


Figura 2 (Linhas tracejadas) Planos de átomos na posição de equilíbrio. (Linhas cheias) Planos de átomos deslocados pela passagem de uma onda longitudinal. A coordenada  $u$  mede o deslocamento dos planos.

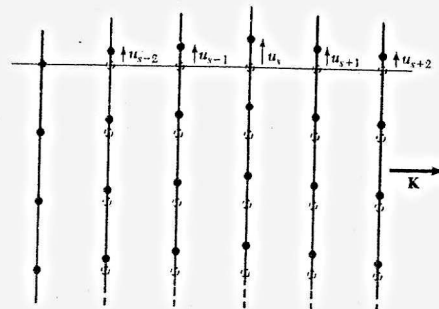


Figura 3 Planos de átomos deslocados pela passagem de uma onda transversal.

$$\omega^2 M = -C[\exp(iKa) + \exp(-iKa) - 2] \quad (6)$$

Como  $\exp(iKa) + \exp(-iKa) = 2 \cos Ka$ , a **relação de dispersão**  $\omega(K)$  é dada por

$$\omega^2 = (2C/M)(1 - \cos Ka) \quad (7)$$

Os limites da primeira zona de Brillouin estão em  $K = \pm \pi/a$ . De acordo com a Eq. (7), a inclinação da curva de  $\omega$  em função de  $K$  é zero no limite da zona:

$$d\omega^2/dK = (2Ca/M) \sin Ka = 0 \quad (8)$$

Em  $K = \pm \pi/a$ , pois para estes valores de  $K$ ,  $\sin Ka = \sin(\pm \pi) = 0$ . O significado especial dos vetores de onda que correspondem aos limites será discutido mais adiante.

Usando uma identidade trigonométrica, a Eq. (7) pode ser escrita na forma

$$\omega = (4C/M) \sin^2 \frac{1}{2} Ka; \quad \omega = (4C/M)^{1/2} \left| \sin \frac{1}{2} Ka \right| \quad (9)$$

A Fig. 4 mostra o gráfico de  $\omega$  em função de  $K$ .

### Primeira Zona de Brillouin

Apenas os valores de  $K$  que correspondem a pontos no interior da primeira zona de Brillouin têm significado físico. De acordo com a Eq. (4), a razão entre os deslocamentos de dois planos contíguos é dada por

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = \frac{u \exp[i(s+1)Ka]}{u \exp(isKa)} = \exp(iKa) \quad (10)$$

A faixa de valores de  $-\pi$  a  $+\pi$  para a fase  $Ka$  cobre todos os valores independentes da exponencial.

A faixa de valores independentes de  $K$  é dada por

$$-\pi < Ka \leq \pi, \quad \text{ou} \quad -\frac{\pi}{a} < K \leq \frac{\pi}{a}$$

Esta faixa corresponde à primeira zona de Brillouin da rede linear, definida no Capítulo 2. Os valores extremos são  $K_{\text{máx}} = \pm \pi/a$ . Os valores de  $K$  fora da primeira zona de Brillouin (Fig. 5) simplesmente reproduzem movimentos dos átomos descritos por valores de  $K$  dentro dos limites  $\pm \pi/a$ .

Podemos tratar um valor de  $K$  fora destes limites subtraindo um múltiplo inteiro de  $2\pi/a$ , tal que o valor de  $K$  resultante esteja dentro destes limites. Suponha que  $K$  esteja fora da primeira

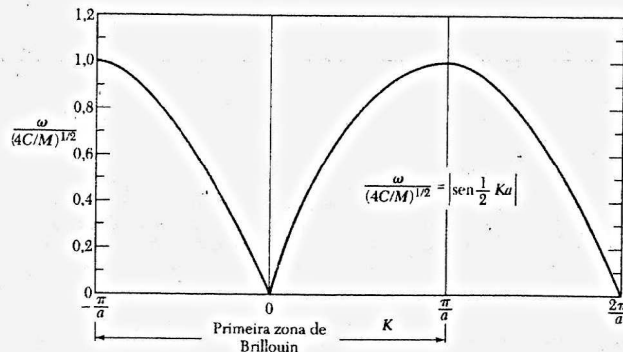


Figura 4 Gráfico de  $\omega$  em função de  $K$ . A região em que  $K \ll 1/a$  ou  $K \gg a$  corresponde à aproximação da rede por um meio contínuo; nesta aproximação,  $\omega$  é diretamente proporcional a  $K$ .

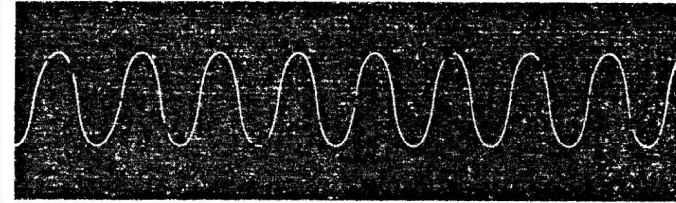


Figura 5 A onda representada pela curva cheia não transporta mais informação que a onda tracejada. Apenas comprimentos de onda maiores que  $2a$  são necessários para representar o movimento.

zona, mas um vetor  $K'$  definido por  $K' = K - 2\pi n/a$ , onde  $n$  é um número inteiro, esteja na primeira zona. Nesse caso, a razão dos deslocamentos (10) se torna

$$u_{s+1}/u_s = \exp(iKa) = \exp(i2\pi n) \exp[i(Ka - 2\pi n)] = \exp(iK'a) \quad (11)$$

Porque  $\exp(i2\pi n) = 1$ . Assim, o deslocamento pode sempre ser descrito por um vetor de onda dentro da primeira zona. Observe que  $2\pi/a$  é um vetor da rede recíproca porque  $2\pi/a$  é um vetor da rede recíproca. Assim, subtraindo de  $K$  um vetor apropriado da rede recíproca, sempre podemos obter um vetor equivalente na primeira zona de Brillouin.

Nos limites  $K_{\text{máx}} = \pm \pi/a$  da primeira zona de Brillouin, a solução  $u_s = u \exp(isKa)$  não representa uma onda progressiva e sim uma onda estacionária. Nos limites da zona,  $sK_{\text{máx}}a = \pm s\pi$  e, portanto,

$$u_s = u \exp(\pm is\pi) = u (-1)^s \quad (12)$$

A Eq. (12) é a equação de uma onda estacionária: átomos adjacentes oscilam com fases opostas, já que  $u_s = \pm 1$  dependendo de  $s$  ser um número par ou um número ímpar. A onda não se propaga nem para a direita nem para a esquerda.

Esta condição é equivalente à reflexão de Bragg dos raios X: quando a equação de Bragg é satisfeita, uma onda progressiva não pode se propagar em uma rede, mas através de reflexões sucessivas é estabelecida uma onda estacionária.

O valor crítico  $K_{\text{máx}} = \pm \pi/a$  satisfaz a lei de Bragg  $2d \sin \theta = n\lambda$ : temos  $\theta = \frac{1}{2}\pi$ ,  $d = a$ ,  $K = 2\pi/\lambda$  e  $n = 1$ , de modo que  $\lambda = 2a$ . No caso dos raios X,  $n$  pode ser igual a um número inteiro maior que a unidade porque a amplitude da onda eletromagnética tem um significado físico no espaço entre os átomos, mas a amplitude do deslocamento de uma onda elástica só tem sentido na posição dos átomos.

### Velocidade de Grupo

A velocidade de transmissão de um pacote de ondas é a **velocidade de grupo**, dada por

$$v_g = d\omega/dK,$$

ou

$$v_g = \text{grad}_K \omega(K), \quad (13)$$

o gradiente da frequência em relação a  $K$ . Esta é a velocidade de propagação da energia no meio.

No caso particular em que a relação de dispersão é dada pela Eq. (9), a velocidade de grupo (Fig. 6) é dada por

$$v_g = (Ca^2/M)^{1/2} \cos \frac{1}{2} Ka. \quad (14)$$

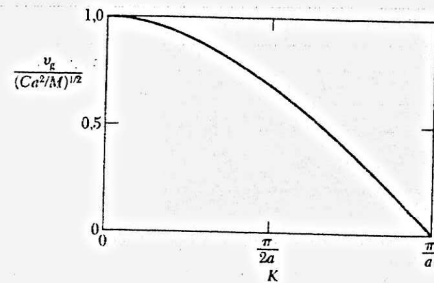


Figura 6 Velocidade de grupo  $v_g$  em função de  $K$  para um cristal com a curva de dispersão da Fig. 4. No limite da primeira zona de Brillouin,  $K = \pi/a$ , a velocidade de grupo é zero.

A velocidade de grupo se anula no limite da primeira zona de Brillouin, onde  $K = \pi/a$ . Neste ponto, onda é uma onda estacionária, como em (12), e a velocidade de propagação de uma onda estacionária é zero.

### Limite para Grandes Comprimentos de Onda

Quando  $Ka \ll 1$ , podemos usar a aproximação  $\cos Ka \approx 1 - \frac{1}{2}(Ka)^2$  e a relação de dispersão (7) se torna

$$\omega^2 = (C/M)K^2a^2 \quad (15)$$

O fato de que a frequência é diretamente proporcional ao vetor de onda para grandes comprimentos de onda equivale a dizer que neste limite a velocidade do som é independente da frequência. Para  $Ka \ll 1$ ,  $v = \omega/K$ , exatamente como na teoria das ondas elásticas contínuas.

### Determinação Experimental das Constantes de Força

Nos metais, as forças efetivas podem ter um alcance relativamente grande e são transferidas de íon para íon pelo mar de elétrons de condução. Foram observadas interações entre planos atômicos separados por outros 20 planos. Podemos estimar a constante de força efetiva para dois planos que não sejam vizinhos mais próximos a partir da determinação experimental da função de dispersão  $\omega(K)$ . A generalização da relação de dispersão (7) para o  $p$ -ésimo plano mais próximo leva à equação

$$\omega^2 = (2/M) \sum_{p>0} C_p (1 - \cos pKa) \quad (16a)$$

Para obter a constante de força interplanar  $C_p$ , multiplicamos ambos os membros por  $\cos rKa$ ; onde  $r$  é um número inteiro, e integramos em relação a  $K$  para a primeira zona de Brillouin:

$$\begin{aligned} M \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dK \omega_K^2 \cos rKa &= 2 \sum_{p>0} C_p \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dK (1 - \cos pKa) \cos rKa \\ &= -2\pi C_r/a \end{aligned} \quad (16b)$$

A integral é nula, a não ser para  $r = p$ . Assim,

$$C_p = -\frac{Ma}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dK \omega_K^2 \cos pKa \quad (17)$$

fornece a constante de força para dois planos separados por uma distância  $pa$ , para um cristal com uma base monoatômica.

## VIBRAÇÕES EM CRISTAIS COM BASE DIATÔMICA

A relação de dispersão apresenta novas características quando a base da célula primitiva contém dois ou mais átomos. Em uma rede linear diatômica, a relação de dispersão  $\omega(K)$  apresenta dois ramos, conhecidos como ramo acústico e ramo ótico (Fig. 7). No caso de redes tridimensionais, temos modos longitudinais acústicos (LA) e transversais acústicos (TA) e modos longitudinais óticos (LO) e transversais óticos (TO).

Se existem  $p$  átomos na célula primitiva, a relação de dispersão possui  $3p$  ramos: 3 ramos acústicos e  $3p - 3$  ramos óticos. Assim, o germânio (Fig. 8a) e o KBr (Fig. 8b), que possuem dois átomos por célula primitiva, têm seis ramos: um LA, um LO, dois TA e dois TO.

O número de modos em cada ramo depende do número de graus de liberdade dos átomos. Em um cristal com  $p$  átomos por célula primitiva e  $N$  células primitivas, existem  $pN$  átomos. Cada átomo possui três graus de liberdade, um para a direção  $x$ , outro para a direção  $y$  e outro para a direção  $z$ , o que leva a um total de  $3pN$  graus de liberdade para o cristal. O número de valores permitidos de  $K$  em um único ramo é  $N$  para a primeira zona de Brillouin.<sup>1</sup> Assim, os ramos LA e TA possuem um total de  $3N$  modos, correspondentes a  $3N$  graus de liberdade. Os outros  $(3p - 3)N$  graus de liberdade estão associados aos ramos óticos.

Considere um cristal cúbico no qual átomos de  $M_1$  estão em uma família de planos e átomos e massa  $M_2$  estão em planos que se intercalam com os da primeira família (Fig. 9). Não é essencial que as massas sejam diferentes, mas para que os dois átomos da base estejam em sítios não equivalentes é preciso que as constantes de força sejam diferentes ou as massas sejam diferentes. Seja  $a$  a distância entre planos da mesma família na direção perpendicular aos planos considerados. Vamos limitar nossa análise a ondas que se propagam em uma direção, tal que um plano contenha apenas um tipo de átomo; dois exemplos são a direção  $[111]$  no NaCl e a direção  $[100]$  no CsCl.

Escrevemos as equações de movimento supondo que cada plano interage apenas com os vizinhos mais próximos e que as constantes de força são as mesmas para todos os pares de planos vizinhos mais próximos. De acordo com a Fig. 9, temos:

$$\begin{aligned} M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} &= C(v_s + v_{s-1} - 2u_s); \\ M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} &= C(u_{s+1} + u_s - 2v_s). \end{aligned} \quad (18)$$

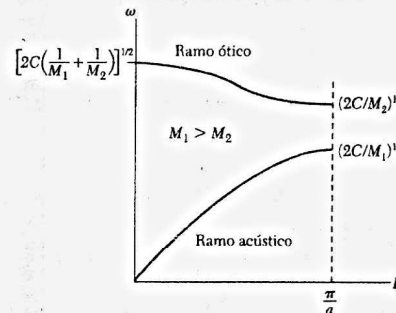
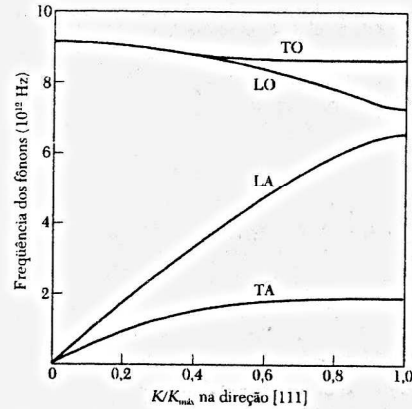
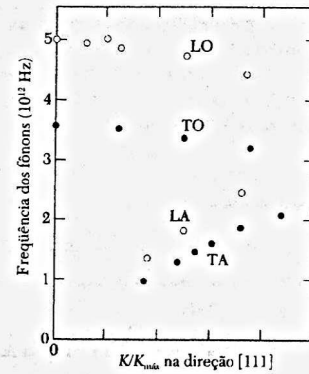


Figura 7 Ramos ótico e acústico da relação de dispersão de uma rede linear diatômica, mostrando as frequências limite para  $K = 0$  e  $K = K_{\text{máx}} = \pi/a$ . A constante de rede é  $a$ .

<sup>1</sup>Mostramos no Capítulo 5, aplicando condições de contorno periódicas aos modos de um cristal de volume  $V$ , que existe um valor de  $K$  para cada volume  $(2\pi)^3/V$  do espaço recíproco. O volume da primeira zona de Brillouin é  $(2\pi)^3/V_c$ , onde  $V_c$  é o volume de uma célula primitiva do cristal. Assim, o número de valores permitidos de  $K$  na primeira zona de Brillouin é  $V/V_c$ , que é igual a  $N$ , o número de células primitivas do cristal.



**Figura 8a** Relações de dispersão de fônons na direção [111] em germânio a 80 K. Os dois ramos do modo acústico, TA e LA, são horizontais no limite da primeira zona de Brillouin,  $K_{\text{max}} = (2\pi/a)[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ . Os ramos TO e LO coincidem para  $K = 0$ ; isto é uma consequência da simetria da rede cristalina do Ge. Os resultados foram obtidos por G. Nilsson e G. Nelin usando a técnica de espalhamento de nêutrons.



**Figura 8b** Curva de dispersão na direção [111] em KBr a 90 K, de acordo com A.D.B. Woods, B.N. Brockhouse, R.A. Cowley e W. Cochran. As frequências dos ramos TO e LO extrapoladas para  $K = 0$  são chamadas de  $\omega_t$  e  $\omega_l$ , respectivamente.

Estamos interessados em uma solução na forma de uma onda progressiva, agora com diferentes amplitudes  $u$  e  $v$  para duas famílias de planos:

$$u_s = u \exp(ika) \exp(-iat) ; \quad v_s = v \exp(ika) \exp(-iat) \quad (19)$$

Observe que definimos  $a$  na Fig. 9 como a menor distância entre planos da mesma família, e não como a distância entre planos vizinhos mais próximos.

Substituindo a Eq. (19) na Eq. (18), temos:

$$\begin{aligned} -\omega^2 M_1 u &= Cv[1 + \exp(-ika)] - 2Cu ; \\ -\omega^2 M_2 v &= Cu[\exp(ika) + 1] - 2Cv . \end{aligned} \quad (20)$$

Este sistema de equações homogêneas tem solução apenas se o determinante dos coeficientes das incógnitas  $u$  e  $v$  for nulo:

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -C[1 + \exp(ika)] \\ -C[1 + \exp(ika)] & 2C - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0 , \quad (21)$$

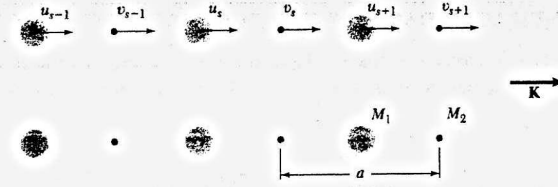
ou

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2) \omega^2 + 2C^2(1 - \cos Ka) = 0 . \quad (22)$$

Podemos resolver esta equação exatamente para obter o valor de  $\omega^2$ , mas é mais simples examinar os casos limite  $Ka \ll 1$  e  $Ka = \pm\pi$ , no limite da primeira zona de Brillouin. Para pequenos valores de  $Ka$ ,  $\cos Ka \approx 1 - \frac{1}{2}K^2 a^2$  e as duas raízes da Eq. (22) se tomam

$$\omega^2 \approx 2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (\text{ramo ótico}) ; \quad (23)$$

$$\omega^2 \approx \frac{1}{2} \frac{C}{M_1 + M_2} K^2 a^2 \quad (\text{ramo acústico}) . \quad (24)$$



**Figura 9** Estrutura de um cristal diatômico, com as massas  $M_1$  e  $M_2$  submetidas a uma interação cuja constante de força é  $C$  para átomos situados em planos adjacentes. Os deslocamentos dos átomos  $M_1$  são chamados de  $u_{s-1}$ ,  $u_s$ ,  $u_{s+1}$  e os dos átomos  $M_2$  de  $v_{s-1}$ ,  $v_s$ ,  $v_{s+1}$ . A distância entre planos da mesma família na direção do vetor de onda  $K$  é  $a$ . Os átomos estão representados na posição de equilíbrio.

A amplitude da primeira zona de Brillouin é  $-\pi/a \leq K \leq \pi/a$ , sendo  $a$  a distância de repetição da rede. Para  $K_{\text{max}} = \pm\pi/a$ , temos:

$$\omega^2 = 2C/M_1 ; \quad \omega^2 = 2C/M_2 . \quad (25)$$

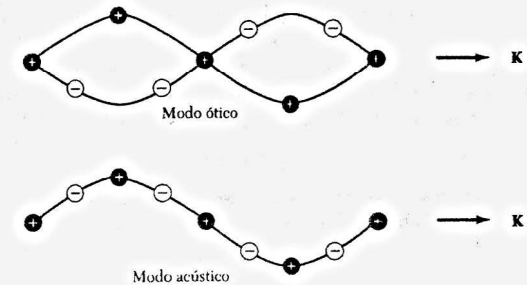
A Fig. 7 mostra a variação de  $\omega$  com  $K$  para  $M_1 > M_2$ .

A Fig. 10 mostra os deslocamentos dos átomos nos modos transversal acústico (TA) e transversal ótico (TO). No caso do ramo ótico, para  $K = 0$ , temos, substituindo a Eq. (23) na Eq. (20):

$$\frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1} . \quad (26)$$

Os átomos vibram em sentidos opostos, mas o centro de massa permanece fixo. Se os átomos possuem cargas opostas, como na Fig. 10, podemos excitar um movimento deste tipo com o campo elétrico de uma onda luminosa: é por isso que este ramo é chamado de ramo ótico. Para um valor genérico de  $K$ , a razão  $u/v$  é um número complexo, como se pode ver em qualquer das Eqs. (20). Outra solução da razão de amplitudes para pequenos valores de  $K$  é  $u = v$ , obtida fazendo  $K = 0$  na Eq. (24). Os átomos (e seu centro de massa) se movem no mesmo sentido, como as partículas de uma onda acústica clássica; é por isso que este ramo é chamado de ramo acústico.

Observando a Fig. 7, vemos que não existem ondas progressivas com frequências entre  $(2C/M_1)^{1/2}$  e  $(2C/M_2)^{1/2}$ . A existência de uma banda proibida de frequências no limite  $K_{\text{max}} = \pm\pi/a$  é uma característica geral das ondas elásticas em cristais com base poliatômica.



**Figura 10** Ondas transversal ótica e transversal acústica em uma cadeia linear diatômica, ilustradas pelo deslocamento dos átomos para dois modos com o mesmo comprimento de onda.



## QUANTIZAÇÃO DAS ONDAS ELÁSTICAS

A energia das vibrações da rede cristalina é quantizada. O quantum de energia é chamado de **fônon**, em analogia com o fóton das ondas eletromagnéticas. A energia de um modo elástico de frequência angular  $\omega$  é

$$\epsilon = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (27)$$

quando o número quântico de excitação do modo é  $n$ , ou seja, quando o modo é ocupado por  $n$  fônons. O termo  $\frac{1}{2}\hbar\omega$  é a energia de ponto zero do modo. Este termo está presente tanto no caso dos fônons como no caso dos fótons, já que são equivalentes a um oscilador harmônico quântico de frequência  $\omega$ , cujos autovalores de energia também são dados por  $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ . A teoria quântica dos fótons é apresentada no Apêndice C.

Podemos quantizar a amplitude média quadrática de uma onda elástica em termos de fônons. Considere um modo de oscilação estacionário dado por

$$u = u_0 \cos Kx \cos \omega t.$$

Onde  $u$  é o deslocamento de um elemento de volume do cristal em relação a sua posição de equilíbrio no ponto  $x$ . Como acontece com qualquer oscilador harmônico, a média no tempo da energia do modo se divide igualmente entre energia cinética e energia potencial. A densidade de energia cinética é  $\frac{1}{2}\rho(\partial u/\partial t)^2$ , onde  $\rho$  é a massa específica. Em um cristal de volume  $V$ , a integral de volume da energia cinética é  $\rho V \omega^2 u_0^2 \sin^2 \omega t$ . A energia cinética média é

$$\frac{1}{2} \rho V \omega^2 u_0^2 = \frac{1}{2} (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega, \quad (28)$$

já que  $\langle \sin^2 \omega t \rangle = \frac{1}{2}$ . O quadrado da amplitude do modo é

$$u_0^2 = 4(n + \frac{1}{2}) \hbar / \rho V \omega. \quad (29)$$

A Eq. (29) relaciona o deslocamento de um modo ao número de ocupação  $n$  do modo.

Qual é o sinal de  $\omega$ ? A partir de equações de movimento como (2) obtemos equações em  $\omega^2$ , de modo que se o valor de  $\omega^2$  for positivo, o sinal de  $\omega$  pode ser positivo ou negativo. Entretanto, como a energia de um fônon deve ser positiva, é natural e adequado que seja tomado o sinal positivo de  $\omega$ . Se a estrutura cristalina é instável, o valor de  $\omega^2$  é negativo e  $\omega$  é imaginária.

## MOMENTO DE UM FÔNON

Um fônon de vetor de onda  $K$  interage com partículas como fótons, nêutrons e elétrons como se tivesse um momento  $\hbar K$ . Entretanto, um fônon não possui nenhum momento.

A razão pela qual um fônon de uma rede cristalina não possui nenhum momento é que a coordenada de um fônon (a não ser para  $K = 0$ ) envolve as posições relativas dos átomos envolvidos. Este caso é análogo ao de uma molécula de  $H_2$ , em que os modos de vibração envolvem a coordenada relativa  $r_1 - r_2$  e não possuem momento linear; a coordenada do centro de massa,  $\frac{1}{2}(r_1 + r_2)$ , corresponde ao modo uniforme  $K = 0$  e, portanto, também não possui momento linear.

Nas transições entre os estados quânticos nos cristais, os vetores de onda dos fônons obedecem a certas regras de seleção. Como vimos na Capítulo 2, o espalhamento elástico de um fóton de raios X por um cristal é governado pela regra de seleção de vetor de onda

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}, \quad (30)$$

onde  $\mathbf{G}$  é um vetor da rede recíproca,  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda do fóton incidente e  $\mathbf{k}'$  é o vetor de onda do fóton espalhado. No processo de espalhamento, o cristal como um todo sofre um recuo de momento  $-\hbar\mathbf{G}$ , mas este momento do modo uniforme raramente é considerado de forma explícita.

A Eq. (30) é um exemplo da regra segundo a qual o vetor de onda total de duas ondas que interagem é conservado em uma rede periódica, com a possível adição de um vetor  $\mathbf{G}$  da rede recíproca. O momento verdadeiro do sistema como um todo é sempre conservado. Se o espalhamento do fóton é inelástico, com a criação de um fônon de vetor de onda  $\mathbf{K}$ , a regra de seleção do vetor de onda se torna

$$\mathbf{k}' + \mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G}. \quad (31)$$

Se um fônon  $\mathbf{K}$  é absorvido no processo, a relação se torna

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}. \quad (32)$$

As Eqs. (31) e (32) são extensões naturais da Eq. (30).

## ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE FÔNONS

As relações de dispersão de fônons  $\omega(\mathbf{K})$  são muitas vezes determinadas experimentalmente por espalhamento inelástico de nêutrons com a emissão ou absorção de um fônon. Os nêutrons interagem principalmente com os núcleos atômicos. O espalhamento de um nêutron por um átomo da rede cristalina é descrito por uma regra de seleção,

$$\mathbf{k} + \mathbf{G} = \mathbf{k}' \pm \mathbf{K}, \quad (33)$$

e pela lei da conservação de energia. Na Eq. (33),  $\mathbf{K}$  é o vetor de onda criado (+) ou absorvido (-) no processo de espalhamento e  $\mathbf{G}$  é um vetor da rede recíproca. No caso de um fônon, o valor de  $\mathbf{G}$  deve ser tal que  $\mathbf{K}$  esteja na primeira zona de Brillouin.

A energia cinética do nêutron incidente é  $p^2/2M_n$ , onde  $M_n$  é a massa do nêutron. O momento  $\mathbf{p}$  é dado por  $\hbar\mathbf{k}$ , onde  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda do nêutron. Assim, a energia cinética do nêutron incidente é  $\hbar^2 k^2/2M_n$ . Se  $\mathbf{k}'$  é o vetor de onda do nêutron espalhado, a energia do nêutron espalhado é  $\hbar^2 k'^2/2M_n$ . De acordo com a lei de conservação da energia, temos:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2M_n} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2M_n} \pm \hbar\omega, \quad (34)$$

onde  $\hbar\omega$  é a energia do fônon criado (+) ou absorvido (-) no processo.

Para determinar experimentalmente a relação de dispersão usando as Eqs. (33) e (34), é preciso determinar o aumento ou diminuição de energia dos nêutrons espalhados em função da direção de espalhamento  $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ . Os resultados para o germânio e o KBr aparecem na Fig. 8; os resultados para o sódio, na Fig. 11. A Fig. 12 mostra um espectrômetro usado em estudos de fônons.

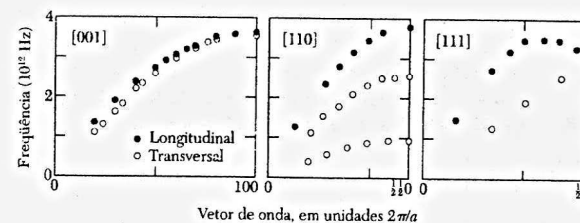


Figura 11 Curvas de dispersão em um cristal de sódio a 90 K para ondas se propagando nas direções [001], [110] e [111]. Os resultados foram obtidos por A.D.B. Woods, B.N. Brockhouse, R.H. March e R. Bowers.

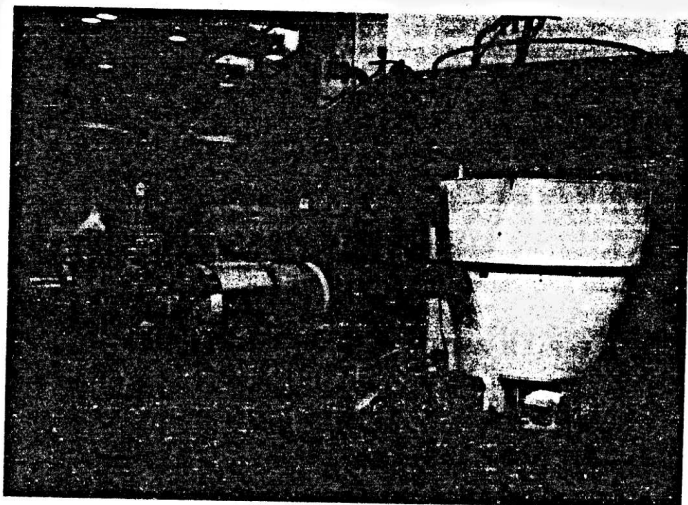


Figura 12 Espectrômetro de nêutrons de triplo eixo do Brookhaven National Laboratory. (Cortesia de B.H. Grier.)

### RESUMO

- O quantum de vibração da rede cristalina é chamado de fônon. Se a frequência de vibração é  $\omega$ , a energia do fônon é  $\hbar\omega$ .
- Quando um fônon de vetor de onda  $\mathbf{K}$  é criado pelo espalhamento inelástico de um fóton ou nêutron de vetor de onda  $\mathbf{k}$  para  $\mathbf{k}'$ , a regra de seleção que governa o processo é

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{K} + \mathbf{G},$$

onde  $\mathbf{G}$  é um vetor da rede recíproca.

- Todas as ondas elásticas podem ser descritas por vetores de onda que estão na primeira zona de Brillouin do espaço recíproco.
- Se existem  $p$  átomos na célula primitiva, a relação de dispersão possui 3 ramos acústicos e  $3p - 3$  ramos óticos.

### Problemas

1. **Cadeia linear monoatômica.** Considere uma onda longitudinal

$$u_s = u \cos(\omega t - sKa)$$

que se propaga em uma cadeia linear monoatômica de átomos de massa  $M$ , espaçamento  $a$  e interação entre vizinhos mais próximos  $C$ .

(a) Mostre que a energia total da onda é

$$E = \frac{1}{2} M \sum_s (du_s/dt)^2 + \frac{1}{2} C \sum_s (u_s - u_{s+1})^2,$$

onde  $s$  se estende a todos os átomos.

(b) Substituindo  $u_s$  por seu valor nesta expressão, mostre que a energia média por átomo é dada por

$$\frac{1}{4} M \omega^2 u^2 + \frac{1}{2} C (1 - \cos Ka) u^2 = \frac{1}{2} M \omega^2 u^2,$$

onde foi usada a relação de dispersão (9).

2. **Equação de uma onda contínua.** Mostre que para grandes comprimentos de onda a equação de movimento (2) se reduz à equação de uma onda contínua

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

onde  $v$  é a velocidade do som.

3. **Base de dois átomos diferentes.** Para o problema associado às Eqs. (18) a (26), determine a razão das amplitudes dos dois modos,  $u/v$ , em  $K_{\text{máx}} = \pi/a$ . Mostre que para este valor de  $K$  as duas redes se comportam como se não estivessem acopladas: uma das redes permanece em repouso enquanto a outra se move.
4. **Anomalia de Kohn.** Suponha que a constante de força  $C_p$  entre planos  $s$  e  $s + p$  seja da forma

$$C_p = A \frac{\sin pk_0 a}{pa},$$

onde  $A$  e  $k_0$  são constantes e  $p$  é um número inteiro. Uma interação com esta forma é esperada nos metais. Use esta equação e a Eq. (16a) para determinar expressões para  $\omega^2$  e  $\partial\omega^2/\partial K$ . Mostre que  $\partial\omega^2/\partial K$  é infinita para  $K = k_0$ . Assim, um gráfico de  $\omega^2$  em função de  $K$  ou de  $\omega$  em função de  $k$  possui uma tangente vertical no ponto  $k_0$ ; a relação de dispersão de fônons  $\omega(K)$  apresenta uma anomalia em  $k_0$ .

5. **Cadeia diatômica.** Considere os modos normais de uma cadeia linear em que as constantes de força entre vizinhos mais próximos sejam alternadamente  $C$  e  $10C$ . Suponha que as massas são iguais e que a distância entre vizinhos mais próximos é  $a/2$ . Determine  $\omega(K)$  em  $K = 0$  e em  $K = \pi/a$  e faça um esboço da relação de dispersão. Este problema simula um cristal de moléculas diatômicas como o  $\text{H}_2$ .

6. **Vibrações atômicas em um metal.** Considere íons pontuais de massa  $M$  e carga  $e$  imersos em um mar uniforme de elétrons de condução. Suponha que os íons estão em equilíbrio com as posições de equilíbrio estável, formando uma rede cristalina. Se um íon é deslocado de uma pequena distância  $r$  em relação à posição de equilíbrio, a força restauradora se deve principalmente à carga eletrônica no interior de uma esfera de raio  $r$  e centro na posição de equilíbrio. Tome o número de íons (ou de elétrons de condução) por unidade de volume como sendo igual a  $3/4\pi R^3$ , o que define o valor de  $R$ . (a) Mostre que a frequência de oscilação de um íon deslocado em relação à posição de equilíbrio e depois liberado é dada por  $\omega = (e^2/MR^3)^{1/2}$ . (b) Estime o valor desta frequência para o sódio. (c) Usando os resultados dos itens (a) e (b) e um pouco de bom senso, estime a ordem de grandeza da velocidade do som no sódio.

- \*7. **Modos de fônons macios.** Considere uma linha de íons de mesma massa e cargas alternadamente positivas e negativas, com  $e_p = e(-1)^p$  como a carga do íon de ordem  $p$ . O potencial interatômico é a soma de duas contribuições: (1) uma interação de curto alcance, de constante de força  $C_{CA} = \gamma$ , que age apenas entre vizinhos mais próximos, e (2) uma interação eletrostática entre todos os íons. (a) Mostre que a contribuição da interação eletrostática para as constantes de força é  $C_{pE} = 2(-1)^p e^2/p^3 a^2$ , onde  $a$  é a distância entre vizinhos mais próximos na posição de equilíbrio. (b) A partir da Eq. (16a) mostre que a relação de dispersão pode ser escrita na forma

$$\omega^2/\omega_0^2 - \sin^2 \frac{1}{2} Ka + \sigma \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p (1 - \cos pKa) p^{-3},$$

onde  $\omega_0^2 = 4\gamma/M$  e  $\sigma = e^2/\gamma a^3$ . (c) Mostre que  $\omega^2$  é negativa (modo instável) no limite da primeira zona de Brillouin  $Ka = \pi$  para  $\sigma > 0,475$  ou  $4/7\zeta(3)$ , onde  $\zeta$  é uma função zeta de Riemann. Mostre ainda que para pequenos valores de  $Ka$  a velocidade do som é imaginária se  $\sigma > (2 \ln 2)^{-1} = 0,721$ . Assim,  $\omega^2$  tende a zero e a rede é instável para algum valor de  $Ka$  no intervalo  $(0, \pi)$  se  $0,475 < \sigma < 0,721$ . Observe que o espectro de fônons não é o de uma rede diatômica, porque a interação de qualquer íon com os vizinhos é a mesma.

\* Este problema é muito difícil.

## *Fônons II. Propriedades Térmicas*

### **CAPACIDADE TÉRMICA DE UM GÁS DE FÔNONS**

Distribuição de Planck  
Contagem dos modos normais  
Densidade de estados em uma dimensão  
Densidade de estados em três dimensões  
O modelo de Debye  
A lei de Debye  
O modelo de Einstein  
A expressão geral de  $D(\omega)$

### **INTERAÇÕES ANARMÔNICAS**

Dilatação térmica

### **CONDUTIVIDADE TÉRMICA**

Resistividade térmica de um gás de fônons  
Processos umklapp  
Imperfeições

### **PROBLEMAS**

1. Singularidade na densidade de estados
2. Dilatação térmica de uma célula primitiva
3. Deslocamento e deformação de ponto zero
4. Capacidade térmica de uma rede bidimensional
5. Constante de Grüneisen

Neste capítulo discutimos a capacidade térmica de um gás de fônons e os efeitos de interações anarmônicas sobre os fônons e sobre o cristal.

### CAPACIDADE TÉRMICA DE UM GÁS DE FÔNONS

O termo "capacidade térmica" em geral é usado para designar a capacidade térmica a volume constante, que é mais fundamental que a capacidade térmica a pressão constante, a grandeza que é medida experimentalmente.<sup>1</sup> A capacidade térmica a volume constante é definida como  $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ , onde  $U$  é a energia e  $T$  é a temperatura.

A contribuição dos fônons para a capacidade térmica de um cristal é chamada de capacidade térmica da rede cristalina e representada por  $C_{\text{rede}}$ . A energia total dos fônons em um cristal à temperatura  $T$  pode ser escrita como a soma das energias para todos os fônons, caracterizados por vetores de onda  $K$  e índices de polarização  $p$ :

$$U_{\text{int}} = \sum_K \sum_p U_{Kp} = \sum_K \sum_p \langle n_{Kp} \rangle \hbar \omega_{Kp}, \quad (1)$$

onde  $\langle n_{Kp} \rangle$  é o número médio de fônons de vetor de onda  $K$  e polarização  $p$  em equilíbrio térmico. O valor de  $\langle n_{Kp} \rangle$  é dado pela distribuição de Planck:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar \omega / \tau) - 1}, \quad (2)$$

onde  $\tau = k_B T$  e o símbolo  $\langle \dots \rangle$  representa a média de uma distribuição em equilíbrio térmico. A Fig. 1 mostra o gráfico de  $\langle n \rangle$  em função de  $k_B T / \hbar \omega$ .

#### Distribuição de Planck

Considere um conjunto de osciladores harmônicos idênticos em equilíbrio térmico. A razão entre o número de osciladores no estado quântico de excitação de ordem  $n + 1$  e o número de osciladores no estado de ordem  $n$  é dado por

$$N_{n+1} / N_n = \exp(-\hbar \omega / \tau), \quad \tau = k_B T, \quad (3)$$

assim, a fração do número total de osciladores que se encontra no estado quântico de ordem  $n$  é

$$\frac{N_n}{\sum_{s=0}^{\infty} N_s} = \frac{\exp(-n \hbar \omega / \tau)}{\sum_{s=0}^{\infty} \exp(-s \hbar \omega / \tau)}. \quad (4)$$

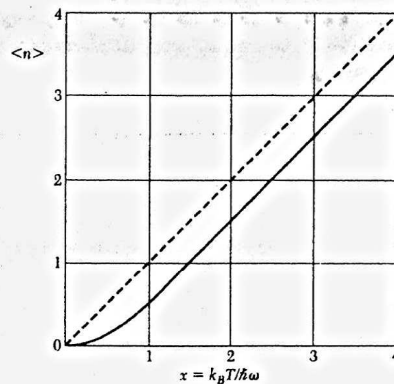
Vemos que o número médio de osciladores é dado por

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_s s \exp(-s \hbar \omega / \tau)}{\sum_s \exp(-s \hbar \omega / \tau)}. \quad (5)$$

Os somatórios de (5) são

$$\sum_s x^s = \frac{1}{1-x}; \quad \sum_s s x^s = x \frac{d}{dx} \sum_s x^s = \frac{x}{(1-x)^2}, \quad (6)$$

<sup>1</sup>De acordo com uma equação da termodinâmica,  $C_p - C_V = 9 \alpha^2 B V T$ , onde  $\alpha$  é o coeficiente de expansão linear,  $V$  é o volume e  $B$  é o módulo de elasticidade. A diferença entre  $C_p$  e  $C_V$  nos sólidos é geralmente pequena e pode ser ignorada. Quando  $T \rightarrow 0$ ,  $C_V \rightarrow C_p$  se  $\alpha$  e  $B$  permanecerem constantes.



**Figura 1** Gráfico da função de distribuição de Planck. Em altas temperaturas, a ocupação de um estado varia linearmente com a temperatura (reta tracejada). A função  $\langle n \rangle + \frac{1}{2}$ , que não está plotada na figura, tende para a reta tracejada em altas temperaturas.



onde  $x = \exp(-\hbar\omega/\tau)$ . Assim, podemos escrever (5) na forma da distribuição de Planck:

$$\langle n \rangle = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1} \quad (7)$$

### Contagem dos Modos Normais

De acordo com (1) e (2), a energia de uma coleção de osciladores de frequências  $\omega_{kp}$  em equilíbrio térmico é dada por

$$U = \sum_k \sum_p \frac{\hbar\omega_{kp}}{\exp(\hbar\omega_{kp}/\tau) - 1} \quad (8)$$

Em geral, é conveniente substituir o somatório em  $K$  por uma integral. Supondo que o cristal tenha  $D_p(\omega)d\omega$  modos com uma dada polarização  $p$  na faixa de frequências de  $\omega$  a  $\omega + d\omega$ , a energia é dada por

$$U = \sum_p \int d\omega D_p(\omega) \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/\tau) - 1} \quad (9)$$

Para determinar a capacidade térmica da rede cristalina, basta derivar a energia em relação à temperatura. Fazendo  $x = \hbar\omega/\tau = \hbar\omega/k_B T$  e calculando a derivada parcial  $\partial U/\partial T$ , obtemos:

$$C_{lv} = k_B \sum_p \int d\omega D_p(\omega) \frac{x^2 \exp x}{(\exp x - 1)^2} \quad (10)$$

O problema agora é calcular  $D(\omega)$ , o número de modos por unidade de frequência. Esta função é chamada de densidade de modos ou, mais comumente, densidade de estados.

### Densidade de Estados em Uma Dimensão

Considere o problema das vibrações em uma rede unidimensional (Fig. 2) de comprimento  $L$ , com  $N+1$  partículas separadas por uma distância  $a$ . Suponha que as partículas nas posições  $s=0$  e  $s=N$ , nas extremidades da linha, sejam mantidas fixas. Cada modo normal de vibração de polarização  $p$  tem a forma de uma onda estacionária. Chamando de  $u_s$  o deslocamento da partícula  $s$ , temos:

$$u_s = u(0) \exp(-i\omega_{kp}t) \sin sKa, \quad (11)$$

onde  $\omega_{kp}$  está relacionada a  $K$  pela relação de dispersão apropriada.

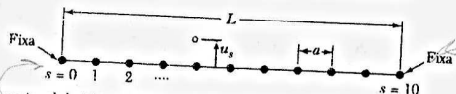
Como mostra a Fig. 3, o vetor de onda  $K$  está limitado pelas condições de contorno aos valores

$$K = \frac{\pi}{L}, \frac{2\pi}{L}, \frac{3\pi}{L}, \dots, \frac{(N-1)\pi}{L} \quad (12)$$

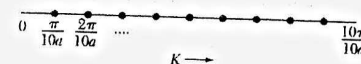
A solução para  $K = \pi/L$  é da forma  $u_s = 0$

$$u_s \propto \sin(s\pi/L) \quad (13)$$

e se anula para  $s=0$  e  $s=N$ , como exigem as condições de contorno.



**Figura 2** Rede unidimensional de  $N+1$  átomos, com  $N=10$ , com condições de contorno tais que as partículas das extremidades, em  $s=0$  e  $s=10$ , se mantenham fixas. Os deslocamentos das partículas nos modos normais, tanto para deslocamentos longitudinais como para deslocamentos transversais, são da forma  $u_s \propto \sin sKa$ . Com isso, o deslocamento é automaticamente nulo em  $s=0$  e podemos escolher valores de  $K$  tais que o deslocamento também seja nulo em  $s=10$ .



**Figura 3** A condição de contorno  $\sin sKa = 0$  para  $s=10$  pode ser satisfeita fazendo  $K = \pi/10a, 2\pi/10a, \dots, 9\pi/10a$ , onde  $10a$  é o comprimento  $L$  da linha. Como a figura foi desenhada no espaço recíproco, os pontos não são partículas e sim os valores permitidos de  $K$ . Das  $N+1$  partículas, apenas  $N-1$  podem se mover e seu movimento mais geral pode ser expresso em termos dos  $N-1$  valores permitidos de  $K$ . A quantização de  $K$  não tem nada a ver com a mecânica quântica, mas é consequência das condições de contorno.

\* A solução para  $K = N\pi/L = \pi/a = K_{\text{máx}}$  é da forma  $u_s \propto \sin s\pi$ , isto significa que todos os átomos permanecem estacionários, já que  $\sin s\pi$  se anula na posição de todos os átomos. Assim, existem  $N-1$  valores independentes de  $K$  em (12). Este número é igual ao número de partículas que podem se mover. Cada valor permitido de  $K$  está associado a uma onda estacionária. No caso da linha unidimensional, existe um modo para cada intervalo  $\Delta K = \pi/L$  e, portanto, o número de modos por intervalo unitário de  $K$  é  $L/\pi$  para  $K \leq \pi/a$  e 0 para  $K > \pi/a$ .

Existem três polarizações  $p$  para cada valor de  $K$ ; em uma dimensão, duas destas polarizações são transversais e uma é longitudinal. Em três dimensões, as polarizações são simples apenas para vetores de onda em certas direções especiais.

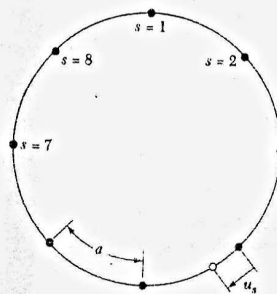
Outro sistema para enumerar os modos pode ser empregado. Consideramos o meio como ilimitado, mas exigimos que a solução seja periódica para uma distância  $L$  muito maior que a distância interatômica, ou seja, impomos a condição  $u(sa) = u(sa + L)$ . No caso de um sistema macroscópico, estas condições de contorno periódicas (Figs. 4 e 5) não mudam a física do problema. Na solução de onda progressiva  $u_s = u(0) \exp[i(sKa - \omega_{kp}t)]$ , os valores permitidos de  $K$  são

$$K = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \pm \frac{6\pi}{L}, \dots, \pm \frac{N\pi}{L} \quad (14)$$

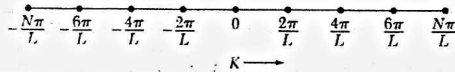
Este método de enumeração fornece o mesmo número de modos (um por átomo móvel) da Eq. (12), mas agora temos valores positivos e negativos de  $K$ , com o intervalo  $\Delta K = 2\pi/L$  entre valores sucessivos de  $K$ . No caso de condições de contorno periódicas, o número de modos por intervalo unitário de  $K$  é  $L/2\pi$  para  $-\pi/a \leq K \leq \pi/a$  e 0 para qualquer outro valor de  $K$ . A situação no caso de uma rede bidimensional está representada na Fig. 6.

Precisamos conhecer  $D(\omega)$ , o número de modos por unidade de faixa de frequência para uma dada polarização. O número de modos  $D(\omega)d\omega$  em um intervalo  $d\omega$  no entorno do ponto  $\omega$  é dado, em uma dimensão, pela expressão

$$D_1(\omega) d\omega = \frac{L}{\pi} \frac{dK}{d\omega} d\omega = \frac{L}{\pi} \cdot \frac{d\omega}{d\omega/dK} \quad (15)$$



**Figura 4** Considere  $N$  partículas situadas sobre uma circunferência e acopladas por molas elásticas. Em um modo normal, o deslocamento  $u$  do átomo  $s$  é da forma  $\sin sKa$  ou  $\cos sKa$ ; estes são modos independentes. De acordo com a periodicidade geométrica do sistema, a condição de contorno é  $u_s = u$ , para qualquer valor de  $s$ ; isso significa que  $NKa$  deve ser um múltiplo inteiro de  $2\pi$ . Para  $N=8$ , os valores independentes de  $K$  são  $0, 2\pi/8a, 4\pi/8a, 6\pi/8a$  e  $8\pi/8a$ . Os valores  $K=0$  e  $K=8\pi/8a$  não fazem sentido para os modos tipo seno, já que  $\sin s0 = \sin(8\pi/8a) = 0$ . Os outros três valores de  $K$  são permitidos tanto para os modos tipo seno como para os modos tipo co-seno, o que resulta em um total de oito modos permitidos para as oito partículas. Assim, a condição de contorno periódica leva a um modo permitido por partícula, exatamente como acontece com as condições de contorno de extremidades fixas das Figs. 2 e 3. Se tivéssemos escrito os modos na forma complexa  $\exp(isKa)$ , a condição de contorno periódica levaria a oito modos com  $K = 0, \pm 2\pi/Na, \pm 4\pi/Na, \pm 6\pi/Na$  e  $\pm 8\pi/Na$ , como na Eq. (14).



**Figura 5** Valores permitidos do vetor de onda  $K$ , para condições de contorno periódicas aplicadas a uma rede linear de periodicidade  $N = 8$  em uma linha de comprimento  $L$ . A solução  $K = 0$  corresponde ao modo uniforme. Os pontos especiais  $\pm N\pi/L$  representam uma única solução, já que  $\exp(i\pi s) = \exp(-i\pi s)$ . Assim, existem oito modos permitidos, com deslocamentos do átomo de ordem  $s$  proporcionais a 1,  $\exp(\pm i\pi s/4)$ ,  $\exp(\pm i\pi s/2)$ ,  $\exp(\pm i3\pi s/4)$  e  $\exp(\pm i\pi s)$ .

Podemos obter a velocidade de grupo  $d\omega/dK$  a partir da relação de dispersão  $\omega(K)$ . Existe uma singularidade em  $D_1(\omega)$  nos pontos em que a curva de dispersão é horizontal, ou seja, nos pontos em que a velocidade de grupo se anula.

### Densidade de Estados em Três Dimensões

Aplicando condições de contorno periódicas a  $N^3$  células primitivas dentro de um cubo de aresta  $L$ , o vetor de onda  $\mathbf{K}$  é determinado pela condição

$$\exp[i(K_x x + K_y y + K_z z)] = \exp[i(K_x(x+L) + K_y(y+L) + K_z(z+L))], \quad (16)$$

e, portanto,

$$K_x, K_y, K_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \pm \frac{N\pi}{L}. \quad (17)$$

Assim, existe um valor permitido de  $\mathbf{K}$  para cada volume  $(2\pi/L)^3$  no espaço recíproco, ou seja,

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{8\pi^3} \quad (18)$$

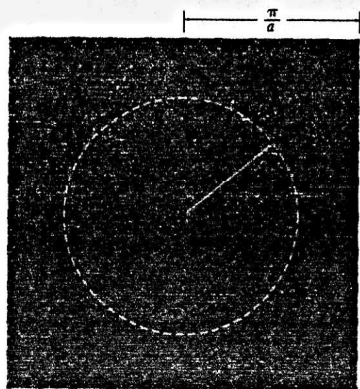
valores permitidos de  $\mathbf{K}$  por unidade de volume no espaço recíproco, para cada polarização e para cada ramo. O volume do cristal é  $V = L^3$ .

De acordo com a Eq. (18), o número total de modos com vetor de onda menor que  $K$  é  $(L/2\pi)^3$  vezes o volume de uma esfera de raio  $K$ . Assim,

$$N = (L/2\pi)^3 (4\pi K^3/3) \quad (19)$$

para cada polarização. A densidade de estados para cada polarização é

$$D(\omega) = dN/d\omega = (VK^2/2\pi^2)(dK/d\omega). \quad (20)$$



**Figura 6** Valores permitidos no espaço recíproco do vetor de onda  $K$  para uma rede quadrada de constante de rede  $a$ , com condições de contorno periódicas aplicadas a um quadrado de lado  $L = 10a$ . O modo uniforme está assinalado com um X. Existe um valor permitido de  $K$  para cada área  $(2\pi/10a)^2 = (2\pi/L)^2$  e, portanto, dentro de um círculo de raio  $\pi K^2$  o número de pontos permitidos é  $\pi K^2 (L/2\pi)^2$ .

### O Modelo de Debye

Na aproximação de Debye, a velocidade do som é tomada como sendo constante para cada tipo de polarização, como se o meio fosse contínuo. Nesse caso, a relação de dispersão assume a forma

$$\omega = vK, \quad (21)$$

onde  $v$  é a velocidade do som.

A densidade de estados (20) se torna

$$D(\omega) = V\omega^2/2\pi^2 v^3 \quad (22)$$

Se o cristal contém  $N$  células primitivas, o número total de modos acústicos é  $N$ . De acordo com a Eq. (19), existe uma frequência de corte dada por

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 v^3 N/V. \quad (23)$$

A esta frequência corresponde um vetor de onda de corte no espaço recíproco:

$$K_D = \omega_D/v = (6\pi^2 N/V)^{1/3}. \quad (24)$$

No modelo de Debye, não são permitidos modos com vetor de onda maior que  $K_D$ , já que o número de modos com  $K \leq K_D$  esgota o número de graus de liberdade de uma rede monoatômica.

A energia térmica (9) é dada por

$$U = \int d\omega D(\omega) \langle n(\omega) \rangle \hbar \omega = \int_0^{\omega_D} d\omega \left( \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3} \right) \left( \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega/T} - 1} \right), \quad (25)$$

para cada tipo de polarização. Para simplificar o problema, vamos supor que a velocidade dos fônons é independente da polarização. Nesse caso, multiplicando a Eq. (25) por três, obtemos:

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar \omega/T} - 1} = \frac{3V\hbar^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1}, \quad (26)$$

onde  $x \equiv \hbar \omega/T \equiv \hbar \omega/k_B T$  e

$$x_D \equiv \hbar \omega_D/k_B T \equiv \theta/T. \quad (27)$$

A Eq. (27) define a **temperatura de Debye**,  $\theta$ , em função da frequência  $\omega_D$  definida pela Eq. (23). A temperatura  $\theta$  pode ser expressa na forma

$$\theta = \frac{\hbar v}{k_B} \cdot \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}, \quad (28)$$

e, portanto, a energia total dos fônons é

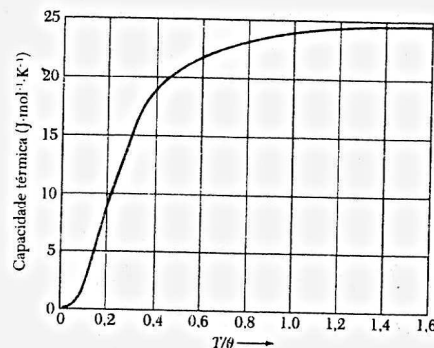
$$U = 9Nk_B T \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1}, \quad (29)$$

onde  $N$  é o número de átomos do cristal e  $x_D = \theta/T$ .

Para determinar a capacidade térmica, basta derivar a expressão do meio da Eq. (26) em relação à temperatura. O resultado é o seguinte:

$$C_V = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 v^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\hbar \omega/T}}{(e^{\hbar \omega/T} - 1)^2} = 9Nk_B \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}. \quad (30)$$

A Fig. 7 mostra o gráfico da capacidade térmica de Debye, em função da temperatura reduzida  $\theta/T$ . Para  $T \gg \theta$ , a capacidade térmica tende para o valor clássico,  $3Nk_B$ . Os valores experimentais para o silício e o germânio aparecem na Fig. 8.



**Figura 7** Capacidade térmica  $C_v$  de um sólido no modelo de Debye. A escala horizontal é a razão entre a temperatura absoluta e a temperatura de Debye. A capacidade térmica é proporcional a  $T^3$  para  $T < 0,1\theta$  e tende para  $24,943 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  quando  $T \rightarrow \infty$ .

### A Lei de Debye

Em baixas temperaturas, podemos obter uma boa aproximação fazendo o limite superior da Eq. (29) tender a infinito. O resultado é o seguinte:

$$\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \int_0^\infty dx x^3 \sum_{s=1}^\infty \exp(-sx) = 6 \sum_{s=1}^\infty \frac{1}{s^4} = \frac{\pi^4}{15}, \quad (31)$$

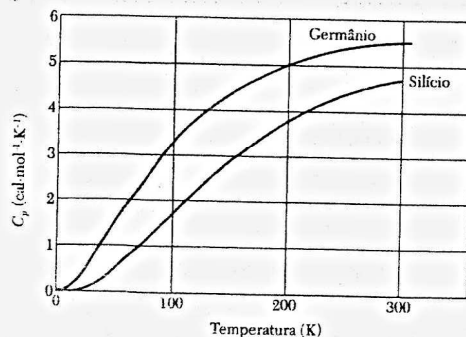
onde o limite do somatório pode ser encontrado em manuais de matemática. Assim,  $U \approx 3\pi^4 N k_B T^4 / 5 \theta^3$  para  $T \ll \theta$  e, portanto,

$$C_v \approx \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \approx 234 N k_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3, \quad (32)$$

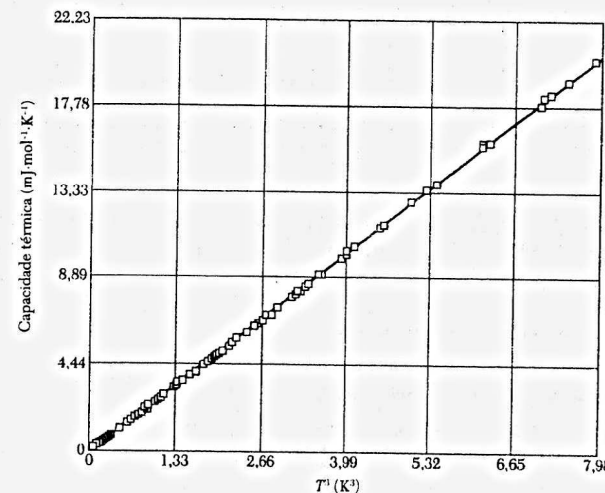
que é a lei de Debye. Os resultados experimentais para o argônio aparecem na Fig. 9.

A lei de Debye é uma excelente aproximação em baixas temperaturas, ou seja, quando os únicos modos acústicos termicamente excitados são os modos de grandes comprimentos de onda. Estes são exatamente os modos para os quais o cristal pode ser tratado como um meio contínuo, com constantes elásticas macroscópicas. A energia dos modos de pequeno comprimento de onda (para os quais esta aproximação não se aplica) é grande demais para que sejam excitados significativamente em baixas temperaturas.

Podemos entender qualitativamente a lei de Debye através de um raciocínio simples (Fig. 10). Apenas os modos de vibração com  $\hbar\omega < k_B T$  são excitados significativamente em baixas



**Figura 8** Capacidade térmica do silício e do germânio em função da temperatura. Para transformar a escala vertical em  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , basta multiplicar por 4,186.



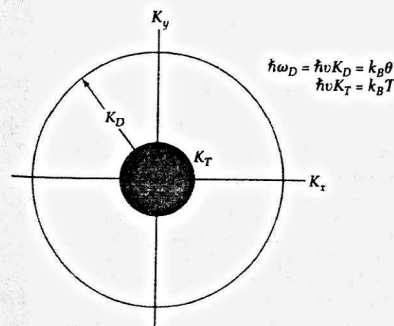
**Figura 9** Capacidade térmica de um cristal de argônio em baixas temperaturas em função de  $T^3$ . Os resultados estão em excelente concordância com a lei de Debye para  $\theta = 92,0 \text{ K}$ . (Cortesia de L. Finegold e N.E. Phillips.)

temperaturas. A excitação desses modos é aproximadamente clássica e cada modo possui uma energia da ordem de  $k_B T$ , como mostra a Fig. 1.

Do volume permitido no espaço  $\mathbf{K}$ , a fração ocupada pelos modos excitados é da ordem de  $(\omega/\omega_D)^3$  ou  $(K_T/K_D)^3$ , onde  $K_T$  é um vetor de onda "térmico" definido de tal forma que  $\hbar\omega_T = k_B T$  e  $K_D$  é o vetor de onda de corte de Debye. Assim, a fração ocupada é  $(T/\theta)^3$  do volume total no espaço recíproco. Existem da ordem de  $3N(T/\theta)^3$  modos excitados, cada um com uma energia  $k_B T$ . A energia é  $\sim 3Nk_B T(T/\theta)^3$  e a capacidade térmica é  $\sim 12Nk_B(T/\theta)^3$ .

No caso de cristais reais, a temperatura abaixo da qual a lei de Debye constitui uma boa aproximação é, em geral, muito pequena. Pode ser necessário reduzir a temperatura a menos de  $\theta/50$  para obter uma boa concordância com a lei de Debye.

A Tabela 1 mostra os valores da temperatura de Debye para alguns elementos. Observe, por exemplo, que no caso dos metais alcalinos o valor de  $\theta$  é menor para os elementos mais pesados; isto acontece porque a velocidade do som diminui com o aumento da densidade.

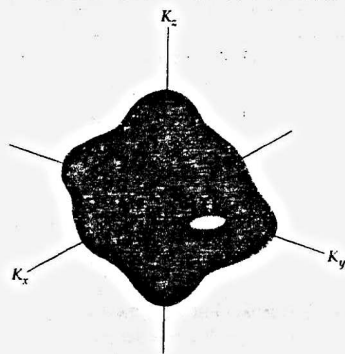


**Figura 10** Para obter uma explicação qualitativa da lei de Debye, supomos que todos os modos com vetor de onda menor que  $K_T$  têm a energia térmica clássica  $k_B T$  e que os modos com vetor de onda entre  $K_T$  e o comprimento de onda de corte  $K_D$  não são excitados. Dos  $3N$  modos possíveis, a fração de modos excitados é  $(K_T/K_D)^3 = (T/\theta)^3$ , já que esta é a razão entre o volume da esfera menor e o volume da esfera maior. A energia é  $U = k_B T \cdot 3N(T/\theta)^3$  e a capacidade térmica é  $C_v = \partial U / \partial T = 12Nk_B(T/\theta)^3$ .

Tabela 1 Temperatura de Debye e condutividade térmica dos elementos

Tabela 1 Temperatura de Debye e condutividade térmica dos elementos									
Be		Mg		Ca		Sr		Ba	
Li	344	Na	400	K	230	Rb	147	Cs	110
0,85	2,00	1,41	1,56	1,02	1,02	0,58		0,36	
Limite de $\theta$ para baixas temperaturas, K									
Condutividade térmica a 300 K, W·cm <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>									
Sc	420	Ti	380	V	630	Cr	410	Mn	470
0,16	0,22	0,31	0,94	0,08	0,80	1,00	0,91	4,50	343
0,17	0,23	0,54	1,38	0,51	1,17	1,50	0,72	4,29	0,97
Y	280	Zr	291	Nb	275	Mo	450	Tc	600
0,17	0,23	0,23	0,54	0,58	1,74	0,48	0,88	500	430
La $\beta$	142	Hf	252	Ta	240	W	400	Re	500
0,14	0,23	0,23	0,58	1,74	0,48	0,88	1,47	0,72	3,17
Cu	327	Zn	320	Ga	374	Ge	282	As	90
1,16	0,41	0,60	0,50	0,02	0,02	0,02	0,24	0,02	0,02
Ag	225	Pd	480	Rh	445	Co	470	Ni	450
0,97	0,82	0,67	0,24	0,02	0,02	0,02	0,24	0,02	0,02
Cd	209	In	108	Sn $w$	200	Pb	105	Bi	119
0,97	0,82	0,67	0,24	0,02	0,02	0,02	0,35	0,08	0,08
Hg	71,9	Tl	78,5	Po	211	At	210	Rn	210
0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46
Dy	210	Tb	200	Eu	200	Sm	200	Gd	200
0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
Cf	210	Bk	200	Am	200	Pu	200	Np	200
0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
Es	210	Fm	200	No	210	Lr	210		
0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16





**Figura 12** Elemento de área  $dS_\omega$  em uma superfície de frequência constante no espaço recíproco. O volume entre duas superfícies de frequência constante em  $\omega$  e  $\omega + d\omega$  é igual a  $\int dS_\omega dK_\perp$ .

de volume entre as superfícies de frequência constante  $\omega$  e  $\omega + d\omega$  é um cilindro reto de base  $dS_\omega$  e altura  $dK_\perp$ . Assim, temos:

$$\int_{\text{cavidade}} d^3K = \int dS_\omega dK_\perp, \quad (36)$$

onde  $dK_\perp$  é a distância perpendicular (Fig. 13) entre a superfície de  $\omega$  constante e a superfície de  $\omega + d\omega$  constante. O valor de  $dK_\perp$  varia de um ponto para outro da superfície.

O gradiente de  $\omega$ ,  $\nabla_K \omega$ , também é perpendicular à superfície de  $\omega$  constante, e a grandeza

$$|\nabla_K \omega| dK_\perp = d\omega,$$

é a diferença de frequência entre as duas superfícies ligadas por  $dK_\perp$ . Assim, o elemento de volume é

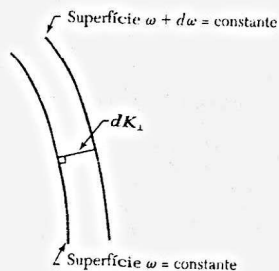
$$dS_\omega dK_\perp = dS_\omega \frac{d\omega}{|\nabla_K \omega|} = dS_\omega \frac{d\omega}{v_g},$$

onde  $v_g = |\nabla_K \omega|$  é o módulo da velocidade de grupo de um fônon. No caso da Eq. (35), temos:

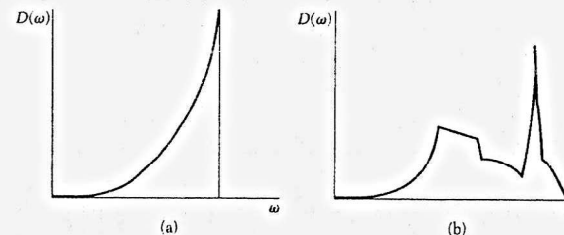
$$D(\omega) d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int \frac{dS_\omega}{v_g} d\omega.$$

Dividindo ambos os membros por  $d\omega$  e substituindo  $L^3$  por  $V$ , o volume do cristal, obtemos o seguinte resultado para a densidade de estados:

$$D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_\omega}{v_g}. \quad (37)$$



**Figura 13** A grandeza  $dK_\perp$  é a distância perpendicular entre duas superfícies de frequência constante no espaço recíproco, uma em  $\omega$  e outra em  $\omega + d\omega$ .



**Figura 14** Densidade de estados em função da frequência (a) para um sólido ideal; (b) para um sólido real. Nos sólidos reais, a densidade de estados é proporcional a  $\omega^2$  para pequenos valores de  $\omega$ , mas apresenta descontinuidades em pontos em que a velocidade de grupo se anula.

A integral se estende à área da superfície de  $\omega$  constante no espaço recíproco. O resultado se refere a um único ramo da relação de dispersão. Este resultado também pode ser usado na teoria das bandas eletrônicas.

Existe um interesse especial na contribuição para  $D(\omega)$  dos pontos em que a velocidade de grupo se anula. Estes pontos críticos dão origem a singularidades (conhecidas como singularidades de Van Hove) da função de distribuição (veja a Fig. 14).

### INTERAÇÕES ANARMÔNICAS

Na teoria das vibrações da rede cristalina discutida até agora, a função que descreve a energia potencial tem apenas termos do segundo grau nos deslocamentos interatômicos. Esta é a teoria harmônica; entre suas principais propriedades estão as seguintes:

- Duas ondas elásticas não interagem; uma onda, uma vez excitada, não decai nem muda de forma com o tempo.
- Não existe dilatação térmica.
- As constantes elásticas adiabáticas e isotérmicas são iguais.
- As constantes elásticas são independentes da pressão e da temperatura.
- A capacidade térmica tende para um valor constante em altas temperaturas,  $T > \theta$ .

Nos cristais reais, nenhuma destas propriedades é satisfeita totalmente. As diferenças podem ser atribuídas à existência de termos anarmônicos (de grau maior que o segundo) na expressão do potencial em termos dos deslocamentos interatômicos. Vamos discutir agora alguns dos aspectos mais simples dos efeitos anarmônicos.

Uma das demonstrações mais interessantes dos efeitos anarmônicos é a interação de dois fônons para produzir um terceiro fônon de frequência  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ . Processos deste tipo podem ser atribuídos à existência de termos do terceiro grau na energia potencial da rede. O mecanismo é simples: a presença de um fônon produz uma deformação periódica da rede que (através da interação anarmônica) modula no espaço e no tempo a constante elástica do cristal. Um segundo fônon percebe a modulação da constante elástica e é espalhado, de modo a produzir o terceiro fônon, como se estivesse interagindo com uma rede de difração tridimensional em movimento.

### Dilatação Térmica

Podemos compreender a expansão térmica considerando, para um oscilador clássico, o efeito de termos anarmônicos da energia potencial sobre a separação média de um par de átomos a uma temperatura  $T$ . Tomamos a energia potencial dos átomos para um deslocamento  $x$  em relação à posição de equilíbrio no zero absoluto como sendo dada por

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4, \quad (38)$$

onde  $c$ ,  $g$  e  $f$  são constantes positivas. O termo em  $x^3$  representa a assimetria da repulsão mútua dos átomos e o termo em  $x^4$  representa amolecimento das vibrações para grandes amplitudes. O mínimo em  $x = 0$  não é um mínimo absoluto, mas para pequenas oscilações esta forma é uma representação adequada do um potencial interatômico.

Calculamos o deslocamento médio usando a função de distribuição de Boltzmann, que pesa os possíveis valores de  $x$  de acordo com sua probabilidade termodinâmica:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx x \exp[-\beta U(x)]}{\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp[-\beta U(x)]},$$

onde  $\beta = 1/k_B T$ . Para deslocamentos tais que os termos anarmônicos na expressão da energia são pequenos em comparação com  $k_B T$ , podemos expandir os integrandos da seguinte forma:

$$\int dx x \exp(-\beta U) \approx \int dx [\exp(-\beta cx^2)](x + \beta gx^4 + \beta fx^5) = (3\pi^{1/2}/4)(g/c^{5/2})\beta^{-3/2}; \quad (39)$$

$$\int dx \exp(-\beta U) \approx \int dx \exp(-\beta cx^2) = (\pi/\beta c)^{1/2},$$

e a dilatação térmica é, portanto,

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} k_B T \quad (40)$$

na região clássica. Observe em (39) que deixamos  $cx^2$  na exponencial, mas usamos a expansão  $\exp(\beta gx^4 + \beta fx^5) \approx 1 + \beta gx^4 + \beta fx^5 + \dots$ .

A Fig. 15 mostra a constante de rede de um cristal de argônio em função da temperatura. A inclinação da curva é proporcional ao coeficiente de dilatação térmica. O coeficiente de dilatação tende a zero quando  $T \rightarrow 0$ . Em primeira aproximação, a expansão térmica não envolve o termo simétrico  $fx^4$  de  $U(x)$ , mas apenas o termo anti-simétrico  $gx^3$ .

### CONDUTIVIDADE TÉRMICA

O coeficiente de condutividade térmica  $K$  de um sólido é definido para o fluxo estacionário de calor em uma barra longa com um gradiente de temperatura  $dT/dx$ :

$$j_v = -K \frac{dT}{dx}, \quad (41)$$

onde  $j_v$  é o fluxo de energia térmica, ou seja, a energia térmica que atravessa uma área unitária por unidade de tempo.

Nesta forma está implícito que o processo de transferência da energia térmica é um processo aleatório. A energia não entra simplesmente em uma extremidade da amostra e se move diretamente (balisticamente), em linha reta, para a outra extremidade, mas se difunde por toda a amostra, através de frequentes colisões. Se a energia se propagasse diretamente pela amostra, sem deflexões, a expressão do fluxo térmico não dependeria do gradiente da temperatura, mas apenas da diferença de temperatura  $\Delta T$  entre as extremidades da amostra, independentemente do comprimento da amostra. É a natureza aleatória do processo de condução térmica que faz aparecer na expressão do fluxo térmico o gradiente de temperatura e, como veremos em seguida, o livre caminho médio.

De acordo com a teoria cinética dos gases, temos a seguinte expressão para a condutividade térmica:

$$K = \frac{1}{3} C v \ell, \quad (42)$$

**Tabela 2** Alguns valores típicos do livre caminho médio dos fônons

[Calculados a partir da Eq. (44), tomando  $v = 5 \times 10^5$  cm/s como uma velocidade do som representativa. Os valores de  $\ell$  obtidos desta forma se referem a processos umklapp.]

Substância	$T, ^\circ\text{C}$	$C$ ( $\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$K$ ( $\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$\ell$ ( $\text{\AA}$ )
Quartzo*	0	2,00	0,13	40
	-190	0,55	0,50	540
NaCl	0	1,88	0,07	23
	-190	1,00	0,27	100

\*Paralelamente ao eixo ótico.

onde  $C$  é a capacidade térmica por unidade de volume,  $v$  é a velocidade média das partículas e  $\ell$  é livre caminho médio de uma partícula entre colisões. Este resultado foi usado por Debye para descrever a condução de calor em sólidos dielétricos, com  $C$  como a capacidade térmica dos fônons,  $v$  a velocidade dos fônons e  $\ell$  o livre caminho médio dos fônons. A Tabela 2 mostra alguns valores típicos do livre caminho médio.

Vamos agora demonstrar a Eq. (42). O fluxo de partículas na direção  $x$  é  $\frac{1}{2}n\langle v_x \rangle$ , onde  $n$  é a concentração de moléculas; em equilíbrio, existe um fluxo igual no sentido oposto. O símbolo  $\langle \dots \rangle$  significa média.

Se  $c$  é a capacidade térmica de uma partícula, ao passar de uma região em que a temperatura é  $T + \Delta T$  para uma região em que a temperatura é  $T$ , a partícula cede uma energia  $c\Delta T$ . A diferença  $\Delta T$  entre as temperaturas nas extremidades do livre caminho médio de uma partícula é dada por

$$\Delta T = \frac{dT}{dx} \ell_x = \frac{dT}{dx} v_x \tau,$$

onde  $\tau$  é o tempo médio entre colisões.

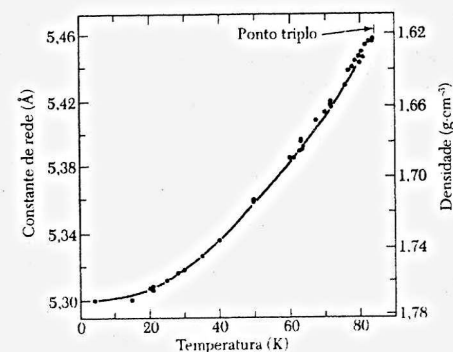
O fluxo médio de energia (para um fluxo de partículas nos dois sentidos) é, portanto,

$$j_v = -n\langle v_x^2 \rangle c \tau \frac{dT}{dx} = -\frac{1}{3}n\langle v^2 \rangle c \tau \frac{dT}{dx}. \quad (43)$$

Se, como no caso dos fônons,  $v$  é constante, podemos escrever (43) na forma

$$j_v = -\frac{1}{3} C v \ell \frac{dT}{dx}, \quad (44)$$

onde  $\ell \equiv v \tau$  e  $C \equiv n c$ . Assim,  $K = \frac{1}{3} C v \ell$ .



**Figura 15** Constante de rede de um cristal de argônio em função da temperatura.

### Resistividade Térmica de um Gás de Fônons

O livre caminho médio  $\ell$  dos fônons é determinado principalmente por dois processos, o espalhamento geométrico e o espalhamento por outros fônons. Se as forças entre os átomos fossem puramente harmônicas, não haveria mecanismos para colisões entre fônons e o livre caminho médio seria limitado unicamente pelas colisões de fônons com a superfície do cristal e com imperfeições da rede cristalina. Existem situações em que estes efeitos são dominantes.

Quando são levadas em conta as interações anarmônicas, existe um acoplamento entre fônons que limita o valor do livre caminho médio. Os estados exatos do sistema anarmônico não são mais como fônons isolados.

A teoria do efeito do acoplamento anarmônico sobre a resistividade térmica prevê que  $\ell$  seja proporcional a  $1/T$  em altas temperaturas, o que está de acordo com muitos resultados experimentais. Podemos compreender esta proporcionalidade em termos do número de fônons com os quais um dado fôton pode interagir: em altas temperaturas, o número total de fônons excitados é proporcional a  $T$ . Como a frequência de colisões de um fônon é proporcional ao número de fônons com os quais pode colidir, temos  $\ell \propto 1/T$ .

Para que seja possível definir uma condutividade térmica, é preciso que existam mecanismos no cristal a partir dos quais a distribuição de fônons possa entrar localmente em equilíbrio térmico. Sem estes mecanismos, não poderíamos dizer que os fônons em uma extremidade do cristal estão em equilíbrio térmico a uma temperatura  $T_2$  e os fônons na outra extremidade estão em equilíbrio térmico a uma temperatura  $T_1$ .

Não é suficiente dispor de um meio de limitar o livre caminho médio; é preciso também dispor de um meio para estabelecer uma distribuição local de fônons em equilíbrio térmico. As colisões de fônons com uma imperfeição estática ou com a superfície do cristal não ajudam a estabelecer o equilíbrio térmico, já que estas colisões não mudam a energia dos fônons: a frequência  $\omega_2$  do fônon espalhado é igual à frequência  $\omega_1$  do fônon incidente.

Curiosamente, um processo de três fônons da forma

$$\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 = \mathbf{K}_3 \quad (45)$$

também não ajuda a estabelecer o equilíbrio térmico, por uma razão sutil: o momento total do gás de fônons não é modificado por uma colisão deste tipo. Uma distribuição de equilíbrio de fônons a uma temperatura  $T$  pode se deslocar pelo cristal com uma velocidade de deriva que não é perturbada por processos de três fônons da forma (45). Nesse tipo de colisão, o momento total dos fônons,

$$\mathbf{J} = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \hbar \mathbf{k} \quad (46)$$

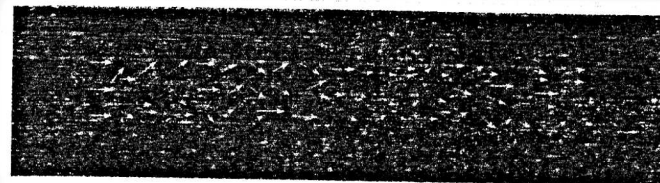
é conservado, porque na colisão a variação de  $\mathbf{J}$  é  $\mathbf{K}_3 - \mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_1 = 0$ . Na Eq. (46),  $n_{\mathbf{k}}$  é o número de fônons com vetor de onda  $\mathbf{k}$ .

Para uma distribuição com  $\mathbf{J} \neq 0$ , colisões como (45) não podem estabelecer o equilíbrio térmico, já que não mudam o valor de  $\mathbf{J}$ . Se uma distribuição de fônons começa a se propagar ao longo de uma barra com  $\mathbf{J} \neq 0$ , a distribuição se propaga ao longo de toda a barra, sem que o valor de  $\mathbf{J}$  seja alterado. Assim, não existe resistência térmica. O fenômeno, ilustrado na Fig. 16, é semelhante ao das colisões entre as moléculas de um gás em um tubo retilíneo com paredes sem atrito.

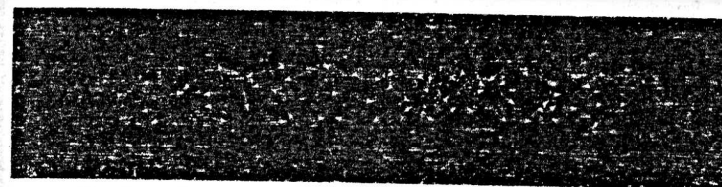
### Processos Umklapp

Os processos de três fônons responsáveis pela resistividade térmica não são da forma  $\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 = \mathbf{K}_3$ , nos quais  $\mathbf{K}$  é conservado, mas da forma

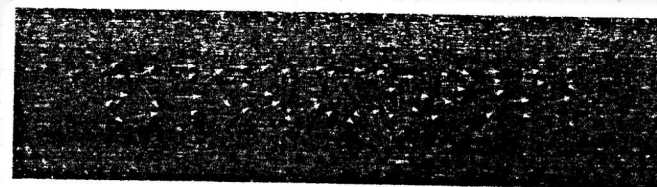
$$\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 = \mathbf{K}_3 + \mathbf{G} \quad (47)$$



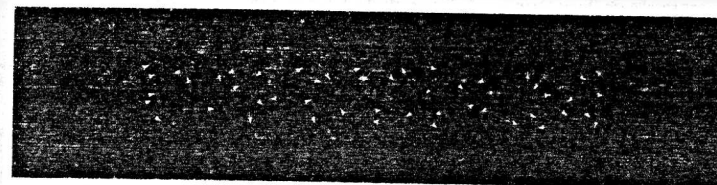
**Figura 16a** Fluxo de moléculas de gás em um tubo aberto com paredes sem atrito. Uma colisão elástica entre moléculas do gás não muda o momento nem a energia do gás, já que a velocidade do centro de massa das partículas envolvidas na colisão não é alterado e a soma das energias das duas partículas permanece a mesma. Assim, a energia é transportada da esquerda para a direita, sem que haja um gradiente de temperatura. Neste caso, a resistividade térmica é zero e a condutividade térmica é infinita.



**Figura 16b** A definição usual de condutividade térmica em um gás se refere a uma situação na qual não existe um fluxo de gás. O tubo da ilustração está fechado nas duas extremidades, o que impede a entrada e a saída de moléculas. Se existe um gradiente de temperatura, na colisão de duas partículas com uma velocidade do centro de massa maior que a média, as partículas têm a tendência de se mover para a direita, enquanto na colisão de duas partículas com uma velocidade do centro de massa menor que a média, as partículas têm a tendência de se mover para a esquerda. Um pequeno gradiente de concentração, com a maior concentração do lado direito, é mantido espontaneamente para permitir que o transporte total de massa seja zero, embora exista um transporte de energia da extremidade quente para a extremidade fria.



**Figura 16c** Podemos criar fônons em uma das extremidades de um cristal iluminando, por exemplo, o lado esquerdo com uma lâmpada. Isto faz com que haja um fluxo de fônons do lado esquerdo para o lado direito do cristal. Quando os únicos processos que ocorrem são processos  $N(\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 = \mathbf{K}_3)$ , a distribuição de fônons se desloca ao longo do tubo, sem que o momento total seja modificado. Em princípio, podemos converter a energia dos fônons que chegam do lado direito em radiação, criando assim um dreno para fônons. Como no caso da Fig. 16a, a resistividade térmica é zero.



**Figura 16d** Nos processos U, existe uma variação do momento dos fônons em cada colisão. Isto impede que haja um fluxo de fônons do lado esquerdo para o lado direito do cristal. Como no caso da Fig. 16b, existe um transporte de energia da extremidade quente para a extremidade fria.

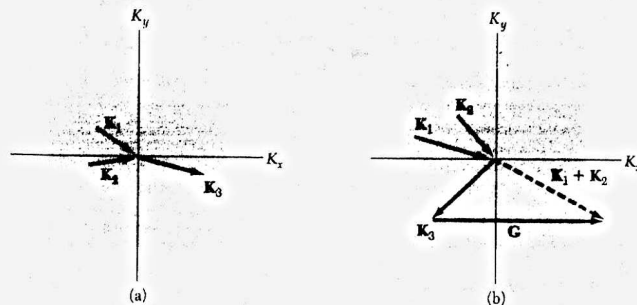


onde  $\mathbf{G}$  é um vetor da rede recíproca (Fig. 17). Estes processos, descobertos por Peierls, são chamados de **processos umklapp**. Como vimos, o termo  $\mathbf{G}$  pode aparecer em todas as leis de conservação do momento em cristais. Em todos os processos permitidos da forma das Eqs. (45) e (47), a energia é conservada.

Vimos exemplos de processos em interação de ondas em cristais nos quais a variação total do vetor de onda não precisa ser nula, mas pode ser um vetor da rede recíproca. Estes processos são sempre possíveis em redes periódicas. O raciocínio é especialmente claro no caso dos fônons: como os únicos valores de  $\mathbf{K}$  que têm significado físico são os que estão na primeira zona de Brillouin, qualquer valor de  $\mathbf{K}$  produzido por uma colisão que esteja fora deste limite precisa ser levado de volta para a primeira zona pela adição de um  $\mathbf{G}$ . Uma colisão de dois fônons com um valor negativo de  $K_x$  pode, através de um processo umklapp ( $\mathbf{G} \neq 0$ ), criar um fônon com  $K_x$  positivo. Os processos umklapp também são chamados de processos  $U$ .

As colisões nas quais  $\mathbf{G} = 0$  são chamadas de **processos normais** ou processos  $N$ . Em altas temperaturas ( $T > \theta$ ), todos os modos de fônons são excitados, já que  $k_B T > \hbar \omega_{\max}$ . Uma fração substancial das colisões entre fônons é constituída por processos  $U$ , nos quais ocorre uma variação do momento. Neste regime, podemos estimar a resistividade térmica sem fazer uma distinção entre os processos  $N$  e  $U$ ; de acordo com nossa discussão prévia a respeito dos efeitos não-lineares, esperamos que a resistividade térmica da rede seja proporcional a  $T$  em altas temperaturas.

A energia dos fônons  $\mathbf{K}_1$  e  $\mathbf{K}_2$  mais favorável para que ocorra um processo umklapp é da ordem de  $\frac{1}{2}k_B \theta$ , já que os dois fônons devem ter vetores de onda da ordem de  $\frac{1}{2}\mathbf{G}$  para que uma colisão do tipo da Eq. (47) seja possível. Se os dois fônons tiverem valores pequenos de  $K$ , e, portanto, baixa energia, a colisão não poderá produzir um fônon com um vetor de onda fora da primeira zona de Brillouin. Da mesma forma que nos processos normais, a energia deve ser conservada nos processos umklapp. Em baixas temperaturas, o número de fônons apropriados de energia  $\frac{1}{2}k_B \theta$  varia aproximadamente como  $\exp(-\theta/2T)$ , de acordo com o fator de Boltzmann. Os resultados experimentais confirmam esta variação exponencial. Para resumir, o livre caminho médio dos fônons que aparece na Eq. (42) é o livre caminho médio para colisões umklapp entre fônons e não para todas as colisões entre fônons.



**Figura 17** Processos de colisão (a) normal,  $\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 = \mathbf{K}_3$ , e (b) umklapp,  $\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 = \mathbf{K}_3 + \mathbf{G}$ , em uma rede bidimensional quadrada. Os quadrados representam a primeira zona de Brillouin no espaço recíproco; esta zona contém todos os valores independentes do vetor de onda. Os vetores que apontam para o centro da zona representam fônons absorvidos no processo de colisão; os vetores que apontam para longe do centro da zona representam fônons emitidos na colisão. Vemos em (b) que no processo umklapp o sentido da componente  $x$  do fônon emitido foi invertido. O vetor da rede recíproca  $\mathbf{G}$  que aparece na figura tem módulo  $2\pi/a$ , onde  $a$  é a constante de rede, e é paralelo ao eixo  $K_x$ . Tanto nos processos  $N$  como nos processos  $U$ , a energia é conservada, ou seja,  $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$ .

## Imperfeições

Os efeitos geométricos também podem ser importantes para a determinação do livre caminho médio. Devemos considerar o espalhamento pela superfície da amostra, por uma distribuição de massas atômicas dos elementos que formam o cristal, por impurezas presentes da amostra, por imperfeições da rede cristalina e por estruturas amorfas.

Quando em baixas temperaturas o livre caminho médio  $\ell$  se torna comparável com o tamanho da amostra, a condutividade térmica passa a ser uma função das dimensões do cristal. Este efeito foi descoberto por de Haas e Biermasz. A diminuição abrupta da condutividade térmica de cristais puros em baixas temperaturas é causada pelo efeito de tamanho.

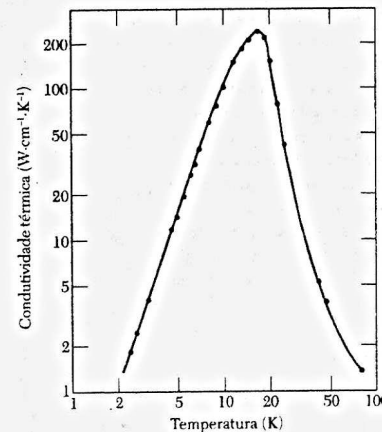
Em baixas temperaturas, o processo umklapp se torna ineficaz para limitar a condutividade térmica e o efeito de tamanho passa a dominar, como mostra a Fig. 18. É razoável esperar que o livre caminho médio dos fônons neste caso seja constante e da ordem do diâmetro  $D$  da amostra, de modo que

$$K \approx C v D \quad (48)$$

O único fator do lado direito da Eq. (48) que depende da temperatura é  $C$ , a capacidade térmica, que é proporcional a  $T^3$  em baixas temperaturas; assim, esperamos que a condutividade térmica seja proporcional a  $T^3$  em baixas temperaturas, a não ser que o livre caminho médio se torne comparável às dimensões da amostra, caso em que o efeito de tamanho passa a dominar.

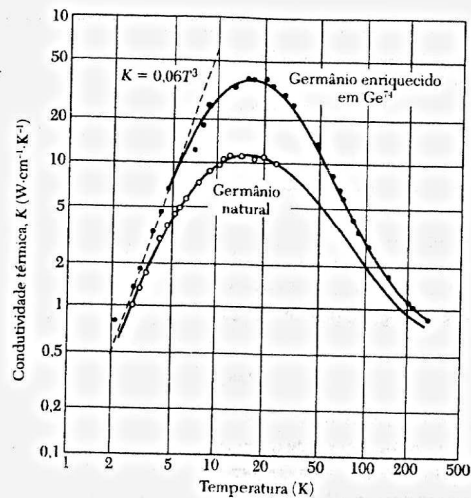
Os cristais dielétricos podem ter condutividades térmicas tão altas quanto os metais. A safira sintética ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) possui um dos valores mais elevados de condutividade térmica: quase  $200 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a 30 K. O máximo da condutividade térmica na safira é maior que o máximo de  $100 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  no cobre. O gálio, porém, que é um metal, tem uma condutividade de  $845 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a 1,8 K. A contribuição dos elétrons para a condutividade térmica dos metais será discutida no Capítulo 6.

Em um cristal estruturalmente perfeito, a distribuição dos isótopos dos elementos químicos que o compõem pode constituir um importante mecanismo de espalhamento de fônons. A distribuição aleatória de massas atômicas dos isótopos perturba a periodicidade da rede cristalina do ponto de vista de uma onda elástica. Em algumas substâncias, o espalhamento de fônons por isótopos é comparável em importância ao espalhamento por outros fônons. Os resultados para o germânio aparecem na Fig. 19. O aumento da condutividade térmica também foi observado



**Figura 18** Condutividade térmica de um cristal extremamente puro de fluoreto de sódio, segundo H.E. Jackson, C.T. Walker e T.F. McNelly.





**Figura 19** Efeito isotópico na condução térmica do germânio, fazendo com que a condutividade máxima seja multiplicada por três. A amostra enriquecida contém 96% de  $\text{Ge}^{74}$ , enquanto o germânio natural contém 20% de  $\text{Ge}^{76}$ , 27% de  $\text{Ge}^{73}$ , 8% de  $\text{Ge}^{70}$ , 37% de  $\text{Ge}^{74}$  e 8% de  $\text{Ge}^{76}$ . Abaixo de 5 K, a condutividade da amostra enriquecida é dada por  $K = 0,006T^3$ , o que está de acordo com a teoria de Casimir para a resistência térmica causada por espalhamento na superfície. (Fonte: T.H. Geballe e G.W. Hull.)

em silício e diamante isotopicamente puros; o último tem sido usado como dissipador de calor em lasers.

### Problemas

- Singularidade na densidade de estados.** (a) A partir da relação de dispersão obtida no Capítulo 4 para uma cadeia linear monoatômica de  $N$  átomos com interações entre vizinhos mais próximos, mostre que a densidade de modos é

$$D(\omega) = \frac{2N}{\pi} \cdot \frac{1}{(\omega_m^2 - \omega^2)^{1/2}}$$

onde  $\omega_m$  é a frequência máxima. (b) Suponha que um ramo de fônons óticos tenha uma relação de dispersão da forma  $\omega(K) = \omega_0 - AK^2$ , perto de  $K = 0$  em três dimensões. Mostre que  $D(\omega) = (L/2\pi)^3 (2\pi/A^3)^{1/2} (\omega_0 - \omega)^{1/2}$  para  $\omega < \omega_0$  e  $D(\omega) = 0$  para  $\omega > \omega_0$ . Neste caso, a densidade de modos é descontínua.

- Dilatação térmica de uma célula primitiva.** (a) Estime o valor médio quadrático da dilatação térmica  $\Delta V/V$  do volume de uma célula primitiva do sódio a 300 K. Tome o módulo de elasticidade como sendo igual a  $7 \times 10^{10}$  erg·cm<sup>-3</sup>. Observe que a temperatura de Debye, 158 K, é menor que 300 K, o que significa que a energia térmica é da ordem de  $k_B T$ . (b) Use este resultado para estimar o valor médio quadrático do aumento relativo  $\Delta a/a$  do parâmetro de rede com a temperatura.
- Deslocamento e deformação de ponto zero.** (a) Mostre que, na aproximação de Debye, o deslocamento médio quadrático de um átomo a 0 K é  $\langle R^2 \rangle = 3\hbar\omega_D^2/8\pi^2\rho v^3$ , onde  $v$  é a velocidade do som. Comece por somar a Eq. (4.29), com  $n = 0$ , para todos os modos de vibração independentes:  $\langle R^2 \rangle = (\hbar/2\rho V)\Sigma\omega^{-1}$ . O fator  $\frac{1}{2}$  em vez de 2, como na Eq. (4.29), aparece porque se trata de deslocamento médio quadrático não de amplitude média quadrática. (b) Mostre que  $\Sigma\omega^{-1}$  e  $\langle R^2 \rangle$  divergem para uma rede unidimensional, mas que a deformação média quadrática é finita. Considere  $\langle (\partial R/\partial x)^2 \rangle = \frac{1}{2}\Sigma K^2 u^2$  como a deformação média quadrática e mostre que é igual a  $\hbar\omega_D^2/4MNv^3$  para uma linha de  $N$  átomos de massa  $M$ , contando apenas os modos longitudinais. O fato de  $\langle R^2 \rangle$  divergir não é relevante para qualquer medida experimental.
- Capacidade térmica de uma rede bidimensional.** (a) Considere um cristal dielétrico feito de camadas de átomos com um acoplamento rígido entre as camadas, de modo que o movimento dos átomos se limite ao plano da camada. Mostre que a capacidade térmica do sistema em baixas temperaturas, na aproximação de Debye, é proporcional a  $T^2$ . (b) Suponha que as camadas estejam fracamente acopladas, como acontece muitas vezes na prática. Como você espera que a capacidade térmica se comporte em baixas temperaturas?

\*5. **Constante de Grüneisen.** (a) Mostre que a energia livre de um modo de vibração da rede cristalina de frequência  $\omega$  é  $k_B T \ln [2 \sinh(\hbar\omega/2k_B T)]$ . É necessário conservar a energia de ponto zero  $\frac{1}{2}\hbar\omega$  para obter este resultado. (b) Se  $\Delta$  é a variação relativa do volume, a energia livre do cristal pode ser escrita na forma

$$F(\Delta, T) = \frac{1}{2}B\Delta^2 + k_B T \sum \ln [2 \sinh(\hbar\omega_K/2k_B T)],$$

onde  $B$  é o módulo de elasticidade. Suponha que a variação relativa de  $\omega_K$  com o volume seja dada por  $\delta\omega/\omega = -\gamma\Delta$ , onde  $\gamma$  é conhecida como constante de Grüneisen. Se  $\gamma$  é tomada como sendo independente do modo  $K$ , mostre que  $F$  é mínima em relação a  $\Delta$  quando  $B\Delta = \gamma \Sigma \frac{1}{2}\hbar\omega \coth(\hbar\omega/2k_B T)$  e mostre que esta relação pode ser escrita, em termos na densidade de energia térmica, na forma  $\Delta = \gamma U(T)/B$ . (c) Mostre que no modelo de Debye  $\gamma = -\alpha \ln \theta / \alpha \ln V$ . Nota: Muitas aproximações estão envolvidas nesta teoria; o resultado (a) é válido apenas se  $\omega$  for independente da temperatura e  $\gamma$  pode ser muito diferente para diferentes modos.

\*Este problema é relativamente difícil.

# 6

## *O Gás de Fermi*

### NÍVEIS DE ENERGIA EM UMA DIMENSÃO

### EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DE FÉRMION-DIRAC

### O GÁS DE FÉRMION EM TRÊS DIMENSÕES

### CAPACIDADE TÉRMICA DO GÁS DE FÉRMION

Capacidade térmica dos metais  
Férmions pesados

### CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E A LEI DE OHM

Resistividade elétrica dos metais  
Espalhamento umklapp

### MOVIMENTO DE ELÉTRONS NA PRESENÇA DE CAMPOS MAGNÉTICOS

O Efeito Hall

### CONDUTIVIDADE TÉRMICA DOS METAIS

Razão entre condutividade térmica e condutividade elétrica

### PROBLEMAS

1. Energia cinética de um gás de elétrons
2. Pressão e módulo de elasticidade de um gás de elétrons
3. Potencial químico em duas dimensões
4. Gases de Fermi na astrofísica
5. He<sup>3</sup> líquido
6. Variação da condutividade elétrica com a frequência
7. O tensor magnetocondutividade dinâmica de elétrons livres
8. Energia de coesão de um gás de Fermi
9. O tensor magnetocondutividade estática
10. Resistência superficial máxima

## CAPÍTULO 6: O GÁS DE FERMI

*Em uma teoria que forneceu resultados como estes, deve haver certamente um grande fundo de verdade.*

H. A. Lorentz

Podemos compreender muitas propriedades dos metais, e não só dos metais simples, a partir do modelo dos elétrons livres. De acordo com este modelo, os elétrons de valência dos átomos da rede cristalina se tornam elétrons de condução e podem vagar livremente pelo interior do metal. Mesmo os metais para os quais o modelo dos elétrons livres funciona melhor, a distribuição de carga dos elétrons de condução reflete o forte potencial eletrostático dos íons da rede cristalina. A utilidade do modelo dos elétrons livres é maior no caso de propriedades que dependam basicamente das propriedades cinéticas dos elétrons de condução. A interação dos elétrons de condução com os íons da rede cristalina será discutida no próximo capítulo.

Os metais mais simples são os metais alcalinos: lítio, sódio, potássio, cério e rubídio. Em um átomo livre de sódio, o elétron de valência está em um estado  $3s$ ; no metal, este elétron se torna um elétron de condução da banda de condução  $3s$ .

Um cristal de um metal monovalente com  $N$  átomos contém  $N$  elétrons de condução e  $N$  íons positivos. O íon  $\text{Na}^+$  contém 10 elétrons que ocupam as camadas  $1s$ ,  $2s$  e  $2p$  do íon livre, com uma distribuição espacial que é essencialmente a mesma no metal e no íon livre. Os íons ocupam apenas cerca de 15% do volume de um cristal de sódio, como mostra a Fig. 1. O raio do íon  $\text{Na}^+$  livre é  $0,98 \text{ \AA}$ , enquanto metade da distância entre vizinhos mais próximos no metal é  $1,83 \text{ \AA}$ .

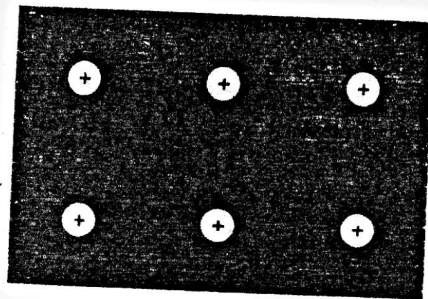
A interpretação das propriedades dos metais em termos do movimento de elétrons livres foi proposta muito antes do advento da mecânica quântica. A teoria clássica teve vários sucessos marcantes, como a demonstração da lei de Ohm e da relação entre a condutividade elétrica e a condutividade térmica. Por outro lado, a teoria clássica é incapaz de explicar a capacidade térmica e a susceptibilidade magnética dos elétrons de condução. (Isto não se deve a deficiências do modelo do elétron livre, mas a deficiências da função de distribuição clássica de Maxwell.)

Existe um outro problema associado ao modelo clássico. Muitos experimentos mostram claramente que um elétron de condução em um metal pode se mover livremente em linha reta, por um percurso equivalente a muitas distâncias atômicas, sem ser afetado por colisões com íons ou com outros elétrons. Em uma amostra de alta pureza em baixas temperaturas, o livre caminho médio pode chegar a  $10^8$  distâncias interatômicas (mais de  $1 \text{ cm}$ ).

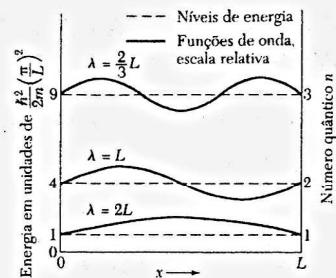
Por que os sólidos metálicos são tão transparentes aos elétrons de condução? A resposta tem duas partes: (a) um elétron não é espalhado por íons dispostos em uma rede periódica, porque as ondas de matéria se propagam livremente em uma estrutura periódica, como será visto no próximo capítulo; (b) a probabilidade de que um elétron seja espalhado por outro elétron de condução é muito pequena em consequência do princípio de exclusão de Pauli. Quando falamos em um **gás de Fermi**, estamos nos referindo a um gás de elétrons livres sujeito ao princípio de exclusão de Fermi.

### NÍVEIS DE ENERGIA EM UMA DIMENSÃO

Considere um gás de elétrons livres em uma dimensão, levando em conta a teoria quântica e o princípio de exclusão de Pauli. Um elétron de massa  $m$  está confinado a uma linha de comprimento  $L$  por barreiras infinitas (Fig. 2). A função de onda  $\psi_k(x)$  do elétron é uma solução da



**Figura 1** Modelo simplificado de um cristal de sódio. Os círculos brancos são íons  $\text{Na}^+$  que estão imersos em um mar de elétrons de condução, constituído por elétrons do orbital  $3s$  cedidos pelos átomos de sódio. Os íons contêm 10 elétrons na configuração  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Nos metais alcalinos, os íons ocupam uma fração relativamente pequena (~15%) do volume total do cristal, mas nos metais nobres (Cu, Ag, Au) os íons ocupam um volume relativo bem maior e podem chegar a se sobrepor. A estrutura cristalina mais comum à temperatura ambiente é a cc para os metais alcalinos e a fcc para os metais nobres.



**Figura 2** Os primeiros três níveis de energia e as primeiras três funções de onda de um elétron de massa  $m$  confinado a uma linha de comprimento  $L$ . Os níveis de energia estão rotulados pelo número quântico  $n$ , que é igual ao número de meios comprimentos de onda da função de onda. Os comprimentos de onda das funções de onda também estão indicados. A energia do nível de energia cujo número quântico é  $n$  é dada por  $\epsilon_n = (\hbar^2/2m)(n\pi/L)^2$ .

equação de Schrödinger  $\mathcal{H}\psi = \epsilon\psi$ , desprezando a energia potencial, temos  $\mathcal{H} = p^2/2m$ , onde  $p$  é o momento. Como na teoria quântica  $p$  pode ser representado pelo operador  $-i\hbar d/dx$ , temos:

$$\mathcal{H}\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_n}{dx^2} = \epsilon_n \psi_n, \quad (1)$$

onde  $\epsilon_n$  é a energia do elétron no orbital.

Usamos o termo **orbital** para designar uma solução da equação de onda para um sistema com apenas um elétron. O termo permite distinguir entre um estado quântico exato da equação de onda de um sistema com  $N$  elétrons que interagem mutuamente e um estado quântico aproximado que construímos atribuindo aos  $N$  elétrons  $N$  orbitais diferentes, cada um deles uma solução da equação de onda para um elétron. O modelo dos orbitais só seria exato se não houvesse nenhuma interação entre os elétrons.

As condições de contorno são  $\psi_n(0) = 0$ ;  $\psi_n(L) = 0$ , impostas pelas barreiras de energia potencial infinita. Para que sejam satisfeitas, é preciso que a função de onda seja do tipo seno, com um número inteiro  $n$  de meios comprimentos de onda entre 0 e  $L$ :

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} x\right); \quad \frac{1}{2} n \lambda_n = L, \quad (2)$$

onde  $A$  é uma constante. Vemos que (2) é uma solução de (1), já que

$$\frac{d\psi_n}{dx} = A \left(\frac{n\pi}{L}\right) \cos\left(\frac{n\pi}{L} x\right); \quad \frac{d^2\psi_n}{dx^2} = -A \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right),$$

e, portanto, a energia  $\epsilon_n$  é dada por

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2. \quad (3)$$

Queremos acomodar  $N$  elétrons na linha. De acordo com o **princípio de exclusão de Pauli**, não podem existir dois elétrons com os mesmos números quânticos. Em outras palavras, cada orbital pode ser ocupado apenas por um elétron. Isto se aplica a átomos, moléculas e sólidos.

Em um sólido unidimensional, os números quânticos de um orbital de um elétron de condução são  $n$  e  $m_s$ , onde  $n$  é qualquer número inteiro positivo e o número quântico magnético  $m_s$  pode assumir os valores  $+\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$ , dependendo da orientação do spin. Assim, um par de orbitais caracterizado pelo número quântico  $n$  pode acomodar dois elétrons, um com o spin para cima e outro com o spin para baixo.

No caso de seis elétrons, os orbitais ocupados pelo sistema no estado fundamental são os indicados na tabela a seguir.

$n$	$m_s$	Número de elétrons	$n$	$m_s$	Número de elétrons
1	$\uparrow$	1	3	$\uparrow$	1
1	$\downarrow$	1	3	$\downarrow$	1
2	$\uparrow$	1	4	$\uparrow$	0
2	$\downarrow$	1	4	$\downarrow$	0

Mais de um orbital pode ter a mesma energia. O número de orbitais com a mesma energia é chamado de **degeneração** do orbital.

Seja  $n_F$  o último nível ocupado quando começamos a preencher os níveis com elétrons a partir do nível de menor energia ( $n = 1$ ) e continuamos a preencher os níveis de baixo para cima até que os  $N$  elétrons sejam acomodados. É conveniente supor que  $N$  é um número par. A condição  $2n_F = N$  determina  $n_F$ , o valor de  $n$  para o nível ocupado de maior energia.

A **energia de Fermi**  $\epsilon_F$  é definida como a energia do nível mais alto ocupado no estado fundamental de um sistema de  $N$  elétrons. De acordo com (3), para  $n = n_F$  temos, em uma dimensão,

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_F \pi}{L}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N\pi}{2L}\right)^2 \quad (4)$$

### EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DE FERMI-DIRAC

O estado fundamental é o estado do sistema de  $N$  elétrons à temperatura de zero absoluto. O que acontece quando a temperatura aumenta? Este é um problema elementar de mecânica estatística e a solução é dada pela função de distribuição de Fermi-Dirac (Apêndice D).

A energia cinética do gás de elétrons aumenta quando a temperatura aumenta: são ocupados alguns níveis de energia que se encontram vazios no zero absoluto e alguns níveis que estavam ocupados no zero absoluto ficam vazios (Fig. 3). A **distribuição de Fermi-Dirac** fornece a probabilidade de que um orbital de energia  $\epsilon$  esteja ocupado em um gás de elétrons ideal em equilíbrio térmico:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] + 1} \quad (5)$$

O parâmetro  $\mu$  depende da temperatura;  $\mu$  deve ser escolhido de tal forma que o número total de partículas do sistema seja o correto, isto é, seja igual a  $N$ . No zero absoluto,  $\mu = \epsilon_F$ , já que no limite  $T \rightarrow 0$  a função  $f(\epsilon)$  muda descontinuamente do valor 1 (estados ocupados) para o valor 0 (estados vazios) no ponto  $\epsilon = \epsilon_F = \mu$ . Em todas as temperaturas,  $f(\epsilon)$  é igual a  $\frac{1}{2}$  para  $\epsilon = \mu$ , já que nesse caso o valor do denominador da Eq. (5) é 2.

O parâmetro  $\mu$  é chamado de **potencial químico** (TP, Capítulo 5) e, como vimos, no zero absoluto é igual à energia de Fermi, definida como a energia do nível mais alto ocupado no zero absoluto.

Na parte de alta energia da distribuição,  $\epsilon - \mu \gg k_B T$ ; nesse caso, o termo exponencial no denominador de (5) é muito maior do que 1 e  $f(\epsilon) \approx \exp[-(\epsilon - \mu)/k_B T]$ . Este limite é chamado de distribuição de Boltzmann ou distribuição de Maxwell.



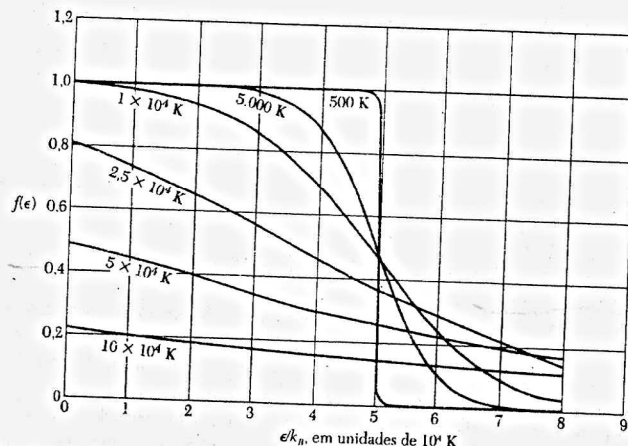


Figura 3 Distribuição de Fermi-Dirac (5) para várias temperaturas, supondo que  $T_F = \epsilon_F/k_B = 50.000$  K. Os resultados se aplicam a um gás em três dimensões. O potencial químico  $\mu$  é a energia para a qual  $f = 0,5$ . Observe que  $\mu < 0$  para  $T > T_F$ .

### O GÁS DE FERMI EM TRÊS DIMENSÕES

A equação de Schrödinger para um elétron livre em três dimensões é

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{r}) \quad (6)$$

Se os elétrons estão confinados a um cubo de aresta  $L$ , a função de onda é a onda estacionária

$$\psi_n(\mathbf{r}) = A \sin(\pi n_x x/L) \sin(\pi n_y y/L) \sin(\pi n_z z/L), \quad (7)$$

onde  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$  são números inteiros positivos. A origem do sistema de coordenadas está em um dos vértices do cubo.

É conveniente introduzir funções de onda que satisfazem condições de contorno periódicas, como fizemos para os fônons no Capítulo 5. No caso presente, exigimos que as funções de onda sejam periódicas em  $x$ ,  $y$  e  $z$  com período  $L$ . Assim, temos:

$$\psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z), \quad (8)$$

e equações análogas para as coordenadas  $y$  e  $z$ . As funções de onda que satisfazem a equação de Schrödinger para um elétron livre com condições de contorno periódicas são da forma de ondas progressivas:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (9)$$

em que as componentes do vetor de onda  $\mathbf{k}$  devem ser tais que

$$k_x = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots, \quad (10)$$

e analogamente para  $k_y$  e  $k_z$ .

Toda componente de  $\mathbf{k}$  da forma  $2n\pi/L$  satisfaz as condições de contorno periódicas para uma dimensão  $L$ , onde  $n$  é um número inteiro positivo ou negativo. As componentes de  $\mathbf{k}$  são os

números quânticos do problema, juntamente com o número quântico  $m_s$ , que especifica o sentido do spin. É fácil demonstrar que os valores de  $k$ , dados pela Eq. (10) satisfazem a Eq. (8):

$$\begin{aligned} \exp[ik_x(x+L)] &= \exp[i2n\pi(x+L)/L] \\ &= \exp(i2n\pi x/L) \exp(i2n\pi) = \exp(i2n\pi x/L) = \exp(ik_x x) \end{aligned} \quad (11)$$

Substituindo (9) em (6), obtemos a energia  $\epsilon_k$  do orbital com vetor de onda  $\mathbf{k}$ :

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (12)$$

O módulo  $k$  do vetor de onda está relacionado ao comprimento de onda  $\lambda$  através da equação  $k = 2\pi/\lambda$ .

O operador momento linear  $\mathbf{p}$  pode ser representado na mecânica quântica pelo operador  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ ; assim, para o orbital (9),

$$\mathbf{p}\psi_k(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla\psi_k(\mathbf{r}) = \hbar\mathbf{k}\psi_k(\mathbf{r}), \quad (13)$$

e, portanto, a onda plana  $\psi_k$  é uma autofunção do momento linear com autovalor  $\hbar\mathbf{k}$ . A velocidade do elétron no orbital  $\mathbf{k}$  é dada por  $\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}/m$ .

No estado fundamental de um sistema de  $N$  elétrons livres, os orbitais ocupados podem ser representados como pontos em uma esfera no espaço recíproco. A energia na superfície da esfera é a energia de Fermi; os vetores de onda na superfície de Fermi têm um módulo  $k_F$  tal que (Fig. 4):

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2. \quad (14)$$

De acordo com (10), existe um vetor de onda permitido, ou seja, um conjunto de valores dos números quânticos  $k_x$ ,  $k_y$  e  $k_z$ , para cada elemento de volume  $(2\pi/L)^3$  do espaço recíproco. Assim, em uma esfera de volume  $4\pi k_F^3/3$  o número total de orbitais é

$$2 \cdot \frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = N, \quad (15)$$

onde o fator 2 do lado esquerdo aparece, porque existem dois valores permitidos para o número quântico de spin, para cada valor permitido de  $\mathbf{k}$ . Assim, de acordo com a Eq. (15), temos:

$$k_F = \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}, \quad (16)$$

um valor que depende apenas da concentração de partículas.

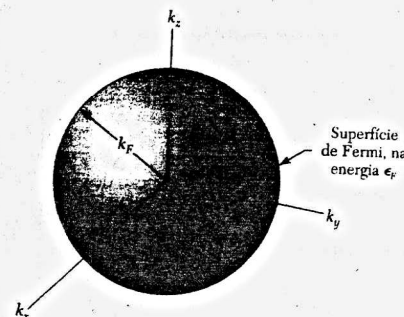


Figura 4 No estado fundamental de um sistema de  $N$  elétrons livres, os orbitais ocupados do sistema preenchem uma esfera de raio  $k_F$ . A energia de um elétron de vetor de onda  $k_F$  é dada por  $\epsilon_F = \hbar^2 k_F^2/2m$ .

De acordo com (14) e (16),

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (17)$$

Esta equação relaciona a energia de Fermi à concentração de elétrons,  $N/V$ . A velocidade dos elétrons na superfície de Fermi,  $v_F$ , é dada por

$$v_F = \left( \frac{\hbar k_F}{m} \right) = \left( \frac{\hbar}{m} \right) \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (18)$$

A Tabela 1 mostra os valores teóricos de  $k_F$ ,  $v_F$  e  $\epsilon_F$  para alguns metais; a tabela mostra também os valores do parâmetro  $T_F$ , definido como  $\epsilon_F/k_B$ . (O parâmetro  $T_F$  é apenas a temperatura equivalente à energia de Fermi e não deve ser interpretado como a temperatura do gás de elétrons!)

Vamos agora determinar uma expressão para o número de orbitais por intervalo de energia,  $D(\epsilon)$ , que recebe o nome de **densidade de estados**. Usamos a Eq. (17) para calcular o número total de orbitais com energia  $\leq \epsilon$ :

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (19)$$

e, portanto, a densidade de estados (Fig. 5) é dada por

$$D(\epsilon) \equiv \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \epsilon^{1/2} \quad (20)$$

Este resultado pode ser expresso de forma mais simples, comparando as Eqs. (19) e (20) para obter:

$$D(\epsilon) \equiv \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{3N}{2\epsilon} \quad (21)$$

Assim, a menos de um fator numérico da ordem da unidade, o número de orbitais por intervalo de energia para a energia de Fermi é igual ao número total de elétrons de condução dividido pela energia de Fermi, como seria de se esperar.

### CAPACIDADE TÉRMICA DO GÁS DE FERMÍ

A questão que causou as maiores dificuldades nos primórdios da teoria dos elétrons nos metais foi a da capacidade térmica dos elétrons de condução. De acordo com a mecânica clássica, um elétron livre deveria ter uma capacidade térmica de  $\frac{3}{2}k_B$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Se  $N$  átomos contribuem com um elétron de valência cada um para o gás de elétrons, e os elétrons deste gás são totalmente livres, a capacidade térmica total deve ser  $\frac{3}{2}Nk_B T$ , como acontece para os átomos de um gás monoatômico. Entretanto, os resultados experimentais mostram que a contribuição dos elétrons para a capacidade térmica de um metal à temperatura ambiente é, em geral, menos de 1% deste valor.

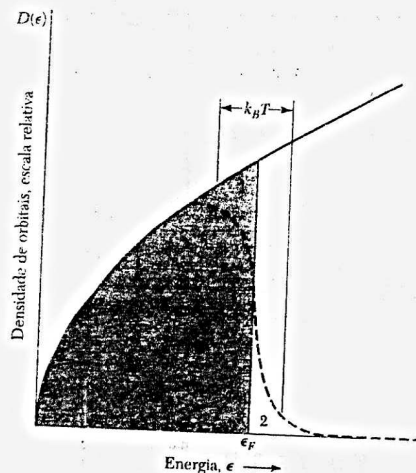
Esta enorme discrepância deixou os primeiros pesquisadores, como Lorentz, muito preocupados. Como era possível que os elétrons participassem do processo de condução de eletricidade como se fossem livres e, ao mesmo tempo, não contribuíssem para a capacidade térmica? A explicação surgiu apenas com a descoberta do princípio de exclusão de Pauli e da função de

<sup>1</sup>Estritamente falando,  $D(\epsilon)$  é a densidade de estados de um elétron, ou densidade de orbitais.

**Tabela 1** Parâmetros teóricos da superfície de Fermi em alguns metais à temperatura ambiente  
(Exceto para o Na, K, Rb, Cs a 5 K e o Li a 78 K)

Valência	Metal	Concentração de elétrons, em $\text{cm}^{-3}$	Parâmetro do raio,* $r_0$	Vetor de onda de Fermi, em $\text{cm}^{-1}$	Velocidade de Fermi, em $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$	Energia de Fermi, em eV	Temperatura de Fermi $T_F = \epsilon_F/k_B$ , em K
1	Li	$4,70 \times 10^{22}$	3,25	$1,11 \times 10^8$	$1,29 \times 10^8$	4,72	$5,48 \times 10^4$
	Na	2,65	3,93	0,92	1,07	3,23	3,75
	K	1,40	4,86	0,75	0,86	2,12	2,46
	Rb	1,15	5,20	0,70	0,81	1,85	2,15
	Cs	0,91	5,63	0,64	0,75	1,58	1,83
	Cu	8,45	2,67	1,36	1,57	7,00	8,12
	Ag	5,85	3,02	1,20	1,39	5,48	6,36
	Au	5,90	3,01	1,20	1,39	5,51	6,39
	Be	24,2	1,88	1,93	2,23	14,14	16,41
	Mg	8,60	2,65	1,37	1,58	7,13	8,27
2	Ca	4,60	3,27	1,11	1,28	4,68	5,43
	Sr	3,56	3,56	1,02	1,18	3,95	4,58
	Ba	3,20	3,69	0,98	1,13	3,65	4,24
	Zn	13,10	2,31	1,57	1,82	9,39	10,90
	Cd	9,28	2,59	1,40	1,62	7,46	8,66
	Al	18,06	2,07	1,75	2,02	11,63	13,49
3	Ga	15,30	2,19	1,65	1,91	10,35	12,01
	In	11,49	2,41	1,50	1,74	8,60	9,98
	Pb	13,20	2,30	1,57	1,82	9,37	10,87
	Sn(b)	14,48	2,23	1,62	1,88	10,03	11,64

\*O parâmetro de raio é definido como  $r_0 = r_0/a_H$ , onde  $r_0$  é o raio de uma esfera que contém um elétron e  $a_H$  é o raio de Bohr.



**Figura 5** Densidade de estados de uma única partícula em função da energia para um gás de elétrons livres em três dimensões. A curva tracejada representa a densidade  $f(\epsilon, T)D(\epsilon)$  de orbitais ocupados a uma temperatura finita, mas tal que  $k_B T \ll \epsilon_F$ . A área sombreada representa os orbitais ocupados a 0 K. Quando a temperatura aumenta de 0 para  $T$ , a energia média aumenta, já que alguns elétrons são excitados termicamente da região 1 para a região 2.

distribuição de Fermi-Dirac. Fermi obteve o resultado correto e escreveu: "Vemos, portanto, que o calor específico se anula no zero absoluto e que em baixas temperaturas é proporcional à temperatura absoluta".

Quando aquecemos uma amostra a partir do zero absoluto, não são todos os elétrons que ganham uma energia proporcional a  $k_B T$ , como prevê a teoria clássica. Como mostra a Fig. 5, por causa do princípio de exclusão de Pauli, apenas são excitados termicamente os elétrons que se encontram em orbitais cuja energia está em uma faixa de largura  $k_B T$  e centro na energia de Fermi. Este fato fornece uma explicação para o baixo valor da capacidade térmica de um gás de elétrons. Se  $N$  é o número total de elétrons, apenas uma fração dos elétrons da ordem de  $T/T_F$  pode ser excitada termicamente, já que apenas os elétrons em uma faixa de energias da ordem de  $k_B T$  se encontram no alto da distribuição de energia e podem ser transferidos para estados vazios de maior energia.

Cada um destes  $NT/T_F$  elétrons possui uma energia térmica da ordem de  $k_B T$ . A energia cinética total  $U$  dos elétrons devida à agitação térmica é da ordem de

$$U_{cl} \approx (NT/T_F)k_B T. \quad (22)$$

A capacidade térmica dos elétrons é dada por

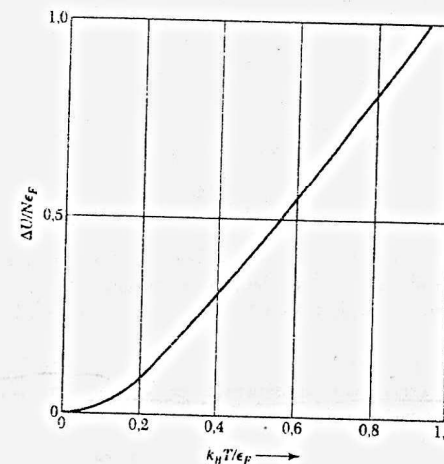
$$C_{cl} = \partial U / \partial T \approx Nk_B (T/T_F) \quad (23)$$

e é diretamente proporcional a  $T$ , em concordância com os resultados experimentais discutidos na próxima seção. À temperatura ambiente,  $C_{cl}$  é menos de 1% do valor clássico de  $\frac{3}{2}Nk_B T$ , já que  $T_F \sim 5 \times 10^4$  K.

Vamos agora obter uma expressão quantitativa para a capacidade térmica dos elétrons que seja válida em baixas temperaturas, isto é, para  $k_B T \ll \epsilon_F$ . O aumento  $\Delta U \equiv U(T) - U(0)$  da energia total (Fig. 5) de um sistema de  $N$  elétrons quando o sistema é aquecido de 0 K para  $T$  K é dado por

$$\Delta U = \int_0^\infty d\epsilon \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) - \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon D(\epsilon), \quad (24)$$

onde  $f(\epsilon)$  é da função de distribuição de Fermi-Dirac (5):



**Figura 6** Variação com a temperatura da energia de um gás de férmions em três dimensões. A energia está plotada na forma normalizada  $\Delta U/N\epsilon_F$ , onde  $N$  é o número de elétrons e  $\epsilon_F$  é a energia de Fermi. A temperatura está plotada na forma normalizada  $k_B T/\epsilon_F$ .

$$f(\epsilon, T, \mu) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] + 1} \quad (24a)$$

e  $D(\epsilon)$  é o número de orbitais por intervalo de energia. Vamos multiplicar a identidade

$$C = N = \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon D(\epsilon) \epsilon \quad (25)$$

por  $\epsilon_F$  para obter

$$\left( \int_0^{\epsilon_F} + \int_{\epsilon_F}^\infty \right) d\epsilon \epsilon_F f(\epsilon) D(\epsilon) = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon_F D(\epsilon). \quad (26)$$

Podemos usar a Eq. (26) para escrever a Eq. (24) na forma

$$\Delta U = \int_{\epsilon_F}^\infty d\epsilon (\epsilon - \epsilon_F) f(\epsilon) D(\epsilon) + \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon (\epsilon_F - \epsilon) [1 - f(\epsilon)] D(\epsilon). \quad (27)$$

A primeira integral do lado direito de (27) é a energia necessária para transferir elétrons de  $\epsilon_F$  para orbitais de energia  $\epsilon > \epsilon_F$ , e a segunda a energia necessária para transferir elétrons de orbitais de energia  $\epsilon < \epsilon_F$  para  $\epsilon_F$ . As duas contribuições para a energia são positivas.

O produto  $f(\epsilon)D(\epsilon)d\epsilon$  na primeira integral da Eq. (27) é o número de elétrons promovidos para orbitais na faixa de energias  $d\epsilon$  de no entorno na energia  $\epsilon$ . O fator  $[1 - f(\epsilon)]$  na segunda integral é a probabilidade de que um elétron seja removido do orbital de energia  $\epsilon$ . A função  $\Delta U$  está plotada na Fig. 6.

A capacidade térmica de um gás de elétrons pode ser calculada derivando  $\Delta U$  em relação a  $T$ . Como o único termo que depende da temperatura na Eq. (27) é  $f(\epsilon)$ , podemos agrupar os termos para obter

$$C_{cl} = \frac{dU}{dT} = \int_0^\infty d\epsilon (\epsilon - \epsilon_F) \frac{df}{dT} D(\epsilon). \quad (28)$$

Nas temperaturas de interesse para o caso dos metais,  $k_B T/\epsilon_F < 0,01$  e podemos ver na Fig. 4 que a função  $(\epsilon - \epsilon_F)df/dT$  apresenta um pico positivo para energias da ordem de  $\epsilon_F$ . Nestas condições, é uma boa aproximação calcular a densidade de estados  $D(\epsilon)$  no ponto  $\epsilon_F$  e passá-la para fora do sinal de integral:

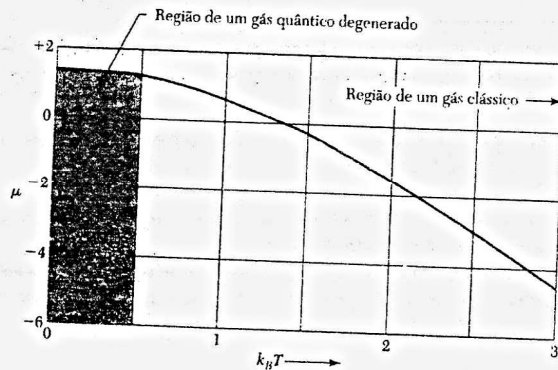


Figura 7 Gráfico do potencial químico  $\mu$  em função da temperatura para um gás de férmions em três dimensões. Tanto  $\mu$  como  $k_B T$  estão expressos em unidades de  $0,763\epsilon_F$ .

$$C_{cl} \equiv D(\epsilon_F) \int_0^\infty d\epsilon (\epsilon - \epsilon_F) \frac{df}{dT} \quad (29)$$

Examinando os gráficos nas Figs. 7 e 8, que mostram a variação do potencial químico  $\mu$  com a temperatura, vemos que para  $k_B T \ll \epsilon_F$  podemos ignorar a variação de  $\mu$  com a temperatura na função de distribuição de Fermi-Dirac e substituir  $\mu$  pela constante  $\epsilon_F$ . Nesse caso, temos, com  $\tau \equiv k_B T$ ,

$$\frac{df}{dT} = \frac{\epsilon - \epsilon_F}{\tau^2} \cdot \frac{\exp[(\epsilon - \epsilon_F)/\tau]}{[\exp[(\epsilon - \epsilon_F)/\tau] + 1]^2} \quad (30)$$

Fazendo

$$x \equiv (\epsilon - \epsilon_F)/\tau, \quad (31)$$

obtemos, a partir de (29) e (30),

$$C_{cl} = k_B^2 T D(\epsilon_F) \int_{-\epsilon_F/\tau}^\infty dx x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \quad (32)$$

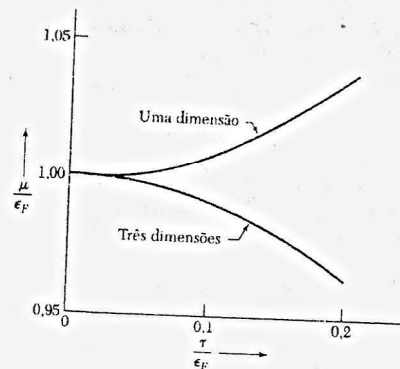


Figura 8 Variação com a temperatura do potencial químico  $\mu$  para gases de Fermi em uma e três dimensões. Para a maioria dos metais,  $\pi\epsilon_F \approx 0,01$  à temperatura ambiente e, portanto,  $\mu \approx \epsilon_F$ . Estas curvas foram calculadas a partir de uma expansão em série da integral usada para calcular o número de partículas do sistema.

Podemos substituir o limite inferior por  $-\infty$ , pois o fator  $e^x$  no integrando é muito pequeno para  $x < -\epsilon_F/\tau$  se estamos interessados em baixas temperaturas, tais que  $\epsilon_F/T < 100$ . Nesse caso, a integral da Eq. (32) se torna

$$\int_{-\infty}^\infty dx x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{\pi^2}{3}, \quad (33)$$

e, portanto, a capacidade térmica do gás de elétrons é

$$C_{cl} = \frac{1}{3} \pi^2 D(\epsilon_F) k_B^2 T. \quad (34)$$

De acordo com a Eq. (21), temos:

$$D(\epsilon_F) = 3N/2\epsilon_F = 3N/2k_B T_F \quad (35)$$

para um gás de elétrons livres, com  $k_B T_F \equiv \epsilon_F$ . Assim, a Eq. (34) se torna

$$C_{cl} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B T/T_F. \quad (36)$$

Lembre-se de que embora  $T_F$  seja chamada de temperatura de Fermi, não é a temperatura dos elétrons, mas apenas uma forma de expressar a energia de Fermi em termos de temperatura equivalente.

### Capacidade Térmica dos Metais

Em temperaturas muito menores do que a temperatura de Debye  $\theta$  e a temperatura de Fermi  $T_F$ , a capacidade térmica dos metais pode ser escrita como a soma das contribuições dos elétrons e dos fônons:  $C = \gamma T + AT^3$ , onde  $\gamma$  e  $A$  são constantes que variam de acordo com o material. O termo eletrônico é linear em  $T$  e é dominante em baixas temperaturas. É conveniente representar os valores experimentais da capacidade térmica  $C$  em um gráfico de  $C/T$  em função de  $T^2$ :

$$C/T = \gamma + AT^2 \quad (37)$$

pois nesse caso os pontos deverão estar sobre uma linha reta de inclinação  $A$ , que intercepta o eixo vertical no ponto  $\gamma$ . A Fig. 9 mostra um gráfico deste tipo para o potássio. Os valores experimentais de  $\gamma$ , conhecido como parâmetro de Sommerfeld, aparecem na Tabela 2.

Os valores experimentais do parâmetro  $\gamma$  são da ordem de grandeza esperada, mas muitas vezes não concordam muito bem com o valor calculado para elétrons livres de massa  $m$  usando as Eqs. (17) e (34). É comum expressar a razão entre o valor experimental da capacidade térmica dos elétrons e o valor teórico como uma razão entre a massa efetiva térmica  $m_{th}$  e a massa do elétron  $m$ , onde  $m_{th}$  é definida pela razão

$$\frac{m_{th}}{m} \equiv \frac{\gamma(\text{experimental})}{\gamma(\text{teórico})} \quad (38)$$

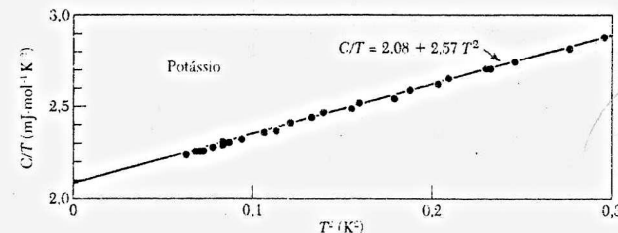


Figura 9 Valores experimentais da capacidade térmica do potássio plotados em um gráfico de  $C/T$  em função de  $T^2$ . (Fonte: W.H. Lien e N.E. Phillips.)







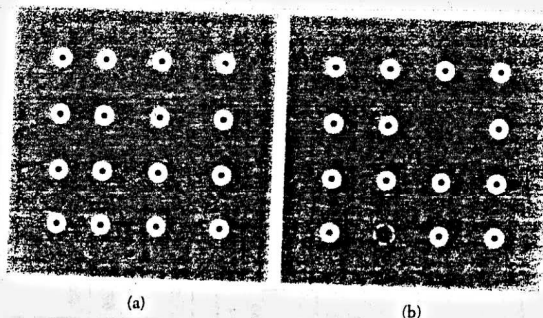


Figura 11 Na maioria dos metais, a resistividade elétrica é causada pelas colisões de elétrons com irregularidades da rede cristalina como (a) fônons e (b) impurezas e defeitos.

A resistividade é dada por

$$\rho = \rho_L + \rho_i \quad (46)$$

onde  $\rho_L$  é a contribuição dos fônons para a resistividade e  $\rho_i$  é a contribuição das impurezas e imperfeições da rede cristalina. Na maioria dos casos,  $\rho_L$  é independente da concentração de defeitos e  $\rho_i$  é independente de temperatura. Esta observação empírica constitui a chamada **regra de Matthiessen**, que é conveniente para a análise de resultados experimentais (Fig. 12).

A resistividade residual,  $\rho_i(0)$ , é a resistividade extrapolada para 0 K. Já que  $\rho_L \rightarrow 0$  quando  $T \rightarrow 0$ . A resistividade da rede cristalina,  $\rho_L(T) = \rho - \rho_i(0)$ , é a mesma para amostras do mesmo metal com diferentes graus de perfeição ou de pureza. A **razão de resistividade** de uma amostra, definida como a razão entre a resistividade da amostra à temperatura ambiente e a resistividade residual, é uma forma conveniente de indicar o grau de pureza da amostra. Para muitos materiais, cada 1% de uma impureza em solução sólida produz uma resistividade residual da ordem de  $1 \mu\Omega\text{-cm}$ . Uma amostra de cobre com uma razão de resistividade de 1000 possui uma resistividade residual de  $1,7 \times 10^{-3} \mu\Omega\text{-cm}$ , que corresponde a uma concentração de impurezas de cerca de 20 ppm. Em amostras extremamente puras, a razão de resistividade

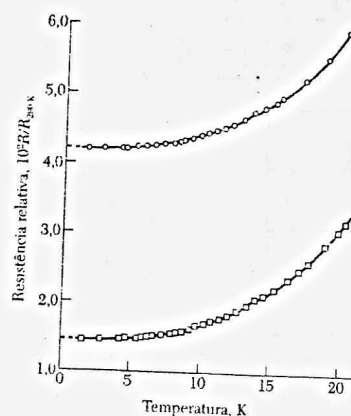


Figura 12 Resistência do potássio abaixo de 20 K, medida em duas amostras por D. MacDonald e K. Mendelsohn. A diferença entre as resistividades residuais é atribuída a diferentes concentrações de impurezas e imperfeições da rede cristalina nas duas amostras.

pode chegar a  $10^6$ , enquanto em certas ligas, como a manganina, pode assumir valores tão baixos como 1,1.

É possível obter cristais de cobre tão puros que sua condutividade à temperatura do hélio líquido (4 K) é quase  $10^5$  vezes maior que à temperatura ambiente; nessas condições,  $\tau \approx 2 \times 10^{-9}$  s a 4 K. O livre caminho médio  $\ell$  de um elétron de condução é definido através da equação

$$\ell = v_F \tau \quad (47)$$

onde  $v_F$  é a velocidade de um elétron na superfície de Fermi, já que as colisões envolvem apenas elétrons nas proximidades da superfície de Fermi. De acordo com a Tabela 1,  $v_F = 1,57 \times 10^8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  para o Cu e, portanto, o livre caminho médio é  $\ell(4 \text{ K}) \approx 0,3 \text{ cm}$ . Livres caminhos médios de até 10 cm foram observados em metais muito puros à temperatura do hélio líquido.

A parte que depende da temperatura da resistividade elétrica é proporcional ao número de colisões dos elétrons com fônons e outros elétrons por unidade de tempo. O número de colisões com fônons é proporcional à concentração de fônons. Para temperaturas maiores do que a temperatura de Debye  $\theta$ , a concentração de fônons é proporcional à temperatura  $T$  e, portanto,  $\rho \propto T$  para  $T > \theta$ . A teoria das colisões entre elétrons e fônons é discutida com mais detalhes no Apêndice J.

### Espalhamento Umklapp

O espalhamento umklapp de elétrons por fônons (análogo ao processo umklapp descrito no Capítulo 5) é responsável pela maior parte da resistividade elétrica dos metais em baixas temperaturas. Trata-se de processos de espalhamento elétron-fônon nos quais um vetor  $\mathbf{G}$  da rede recíproca está envolvido e, portanto, a variação do momento do elétron no processo pode ser muito maior do que em um processo de espalhamento normal elétron-fônon em baixas temperaturas. (Em um processo umklapp, o vetor de onda de uma partícula pode mudar de sentido.)

Considere uma seção perpendicular ao plano  $\{100\}$  passando por duas zonas de Brillouin adjacentes de um cristal de potássio, com esferas de Fermi inscritas nas duas zonas (Fig. 13). A parte de baixo da figura mostra uma colisão normal elétron-fônon  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ , enquanto a parte de cima mostra um processo de espalhamento da forma  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}$ , que envolve o mesmo fônon, mas termina fora da primeira zona de Brillouin, no ponto A. Este ponto é equivalente ao ponto A' da zona original, enquanto  $\mathbf{AA}'$  é um vetor  $\mathbf{G}$  da rede recíproca. Este espalhamento é chamado de processo umklapp, como o processo análogo de espalhamento de fônons. Colisões deste tipo têm alta probabilidade de ocorrer, porque o ângulo de espalhamento pode assumir valores próximos de  $\pi$ .

Quando a superfície de Fermi não intercepta o limite da primeira zona de Brillouin, existe um vetor de onda mínimo  $\mathbf{q}_0$  para o espalhamento umklapp. Em baixas temperaturas, o número de fônons disponíveis para o espalhamento umklapp é proporcional a  $\exp(-\theta_U/T)$ , onde  $\theta_U$  é uma temperatura característica, que pode ser calculada a partir da geometria da superfície de Fermi no interior da primeira zona de Brillouin. No caso de uma superfície de Fermi esférica, com

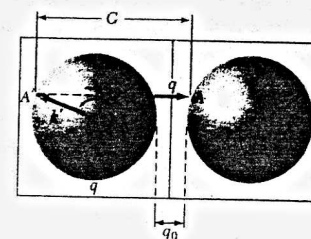


Figura 13 Duas esferas de Fermi em zonas de Brillouin adjacentes: uma construção geométrica para mostrar o papel dos processos umklapp na resistividade elétrica.

um orbital eletrônico por átomo no interior de uma zona de Brillouin do tipo ccc, é possível demonstrar por geometria que  $q_0 = 0,267k_F$ .

Os dados experimentais (Fig. 12) para o potássio mostram a forma exponencial esperada com  $\theta_D = 23$  K, enquanto a temperatura de Debye é  $\theta = 91$  K. Em temperaturas muito baixas (abaixo de 2 K no caso do potássio), a contribuição dos umklapp é insignificante e a resistividade da rede cristalina é causada quase exclusivamente por espalhamentos normais, de baixo ângulo, que não envolvem um vetor da rede recíproca.

### MOVIMENTO DE ELÉTRONS NA PRESENÇA DE CAMPOS MAGNÉTICOS

A partir das Eqs. (39) e (41), podemos chegar à equação de movimento para o deslocamento  $\delta\mathbf{k}$  de uma esfera de elétrons submetidos a uma força  $\mathbf{F}$  e a um atrito representado por uma taxa de colisões  $1/\tau$ :

$$\hbar \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \delta\mathbf{k} = \mathbf{F} \quad (48)$$

O termo correspondente à aceleração dos elétrons é  $(\hbar d/dt)\delta\mathbf{k}$  e o efeito das colisões (o atrito) é representado por  $\hbar\delta\mathbf{k}/\tau$ , onde  $\tau$  é o tempo médio entre colisões.

Considere agora o movimento do sistema em um campo magnético uniforme  $\mathbf{B}$ . A força de Lorentz a que é submetido o elétron é dada por

$$\text{(CGS)} \quad \mathbf{F} = -e \left( \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right); \quad (49)$$

$$\text{(SI)} \quad \mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

Para  $m\mathbf{v} = \hbar\delta\mathbf{k}$ , a equação de movimento se torna

$$\text{(CGS)} \quad m \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \mathbf{v} = -e \left( \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right). \quad (50)$$

Supondo que o campo magnético  $\mathbf{B}$  é constante e aponta na direção do eixo  $z$ , as componentes da equação de movimento são

$$\begin{aligned} \text{(CGS)} \quad m \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_x &= -e \left( E_x + \frac{B}{c} v_y \right); \\ m \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_y &= -e \left( E_y - \frac{B}{c} v_x \right); \\ m \left( \frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_z &= -e E_z. \end{aligned} \quad (51)$$

Os resultados para o SI podem ser obtidos substituindo  $c$  por 1.

Supondo que o campo elétrico  $\mathbf{E}$  também é constante, as derivadas em relação ao tempo se anulam no regime estacionário e as componentes da velocidade de deriva são dadas por

$$v_x = -\frac{e\tau}{m} E_x - \omega_c \tau v_y; \quad v_y = -\frac{e\tau}{m} E_y + \omega_c \tau v_x; \quad v_z = -\frac{e\tau}{m} E_z, \quad (52)$$

onde  $\omega_c = eB/mc$  é a **frequência de ciclotron**, que será discutida no Capítulo 8 quando tratarmos da ressonância de ciclotron em semicondutores.

### O Efeito Hall

O efeito Hall é a produção de um campo elétrico entre as faces de um condutor, na direção  $\mathbf{j} \times \mathbf{B}$ , em um condutor percorrido por uma corrente  $\mathbf{j}$  na presença de um campo magnético  $\mathbf{B}$ . Considere uma amostra em forma de barra, submetida a um campo elétrico longitudinal  $E_x$  e um campo magnético transversal  $B_z$ , como na Fig. 14. Para que a corrente seja nula na direção  $y$ , é preciso que  $\delta v_y = 0$ . De acordo com a Eq. (52), isto é possível apenas se houver um campo elétrico transversal

$$\text{(CGS)} \quad E_y = -\omega_c \tau E_x = -\frac{eB\tau}{mc} E_x; \quad (53)$$

$$\text{(SI)} \quad E_y = -\omega_c \tau E_x = -\frac{eB\tau}{m} E_x.$$

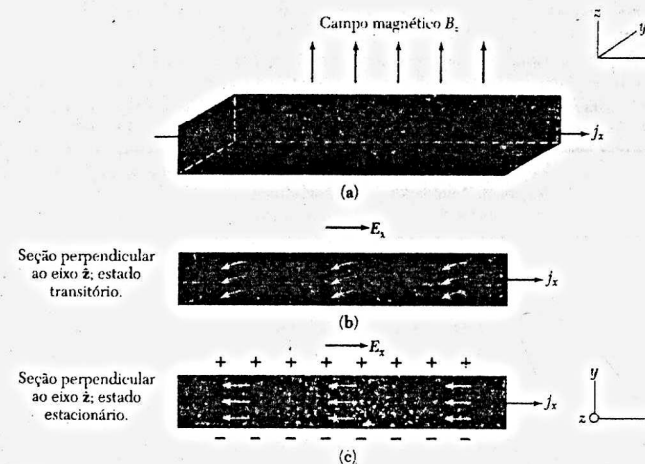
A grandeza definida por

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} \quad (54)$$

é chamada de **coeficiente Hall**. Em nosso modelo simplificado,  $j_x = ne^2\tau E_x/m$  e, portanto,

$$\text{(CGS)} \quad R_H = -\frac{eB\tau E_x/mc}{ne^2\tau E_x B/m} = -\frac{1}{ne c}; \quad (55)$$

$$\text{(SI)} \quad R_H = -\frac{1}{ne}.$$



**Figura 14** A geometria mais usada para o efeito Hall: uma amostra em forma de barra, de seção reta retangular, é submetida a um campo magnético  $B_z$ , como em (a). Um campo elétrico  $E_x$ , aplicado às extremidades da barra, faz com que ela seja percorrida por uma corrente elétrica cuja densidade é  $j_x$ . A velocidade de deriva dos elétrons imediatamente após a aplicação do campo elétrico está representada em (b). A deflexão dos elétrons na direção  $-y$  é causada pelo campo magnético. Elétrons se acumulam na face inferior da barra e um excesso de íons positivos se estabelece na face superior, fazendo com que, como em (c), a força exercida por um campo elétrico transversal (campo Hall) cancele a força exercida pelo campo magnético.



Assim, no caso de elétrons de condução,  $R_H$  é negativo, já que a carga  $e$  é positiva por definição.

Quanto menor a concentração de elétrons de condução, maior o valor (em valor absoluto) do coeficiente Hall. A medida de  $R_H$  é usada para determinar a concentração de portadores de corrente elétrica em metais e semicondutores (veja o Problema 8.3). Nota: o símbolo  $R_H$  é usado tanto para representar o coeficiente Hall, como na Eq. (54), como para representar uma outra grandeza, a resistência Hall, em problemas bidimensionais.

O resultado expresso pela Eq. (55) é uma consequência da suposição de que todos os tempos de relaxação são iguais e independentes da velocidade do elétron. Nos casos em que o tempo de relaxação varia com a velocidade, a equação deve ser multiplicada por um fator numérico não muito maior do que a unidade. A expressão se torna um pouco mais complicada nos casos em que tanto elétrons como buracos contribuem para a corrente elétrica (veja o Capítulo 8).

Na Tabela 4, os valores experimentais do coeficiente Hall são comparados com os valores calculados a partir de concentração de elétrons. Os valores mais precisos de  $R_H$  são os obtidos por um método conhecido como ressonância de hélicons (veja o Problema 14.4).

Os valores experimentais mais precisos de  $R_H$  para o sódio e o potássio concordam muito bem com os valores calculados para um elétron de condução por átomo, usando a Eq. (55). Observe, porém, os valores experimentais para os elementos trivalentes alumínio e índio; eles estão de acordo com os valores calculados para um portador de carga positivo por átomo e, portanto, estão em desacordo com a hipótese de que os portadores de carga são elétrons.

Como se pode ver na tabela, o problema de um sinal positivo para a carga dos portadores também aparece no caso do Be e do As. A anomalia do sinal foi explicada por Peierls (1928).

**Tabela 4 Comparação dos valores experimentais do coeficiente Hall com os valores teóricos**

[Os valores experimentais de  $R_H$  obtidos por métodos convencionais foram colhidos dos dados à temperatura ambiente apresentados nas tabelas de Landolt-Bernstein. Os valores obtidos pelo método da ressonância de hélicons a 4 K são de J.M. Goodman. Os valores da concentração de portadores  $n$  são da Tabela 1.4, exceto para Na, K, Al e In, caso em que foram usados os valores de Goodman. Para converter o valor de  $R_H$  em unidades do CGS para o valor em volts-centímetros/ampères-gauss, é preciso multiplicar por  $9 \times 10^{11}$ ; para converter  $R_H$  em unidades do CGS para  $m^2/\text{coulomb}$ , é preciso multiplicar por  $9 \times 10^{11}$ .]

Metal	Método	Valor experimental de $R_H$ em $10^{-24}$ unidades do CGS	Número de portadores por átomo	Valor calculado de $-1/nec$ , em $10^{-24}$ unidades do CGS
Li	convencional	-1,89	1 elétron	-1,48
Na	hélicons	-2,619	1 elétron	-2,603
	convencional	-2,3		
K	hélicons	-4,946	1 elétron	-4,944
	convencional	-4,7		
Rb	convencional	-5,6	1 elétron	-6,04
Cu	convencional	-0,6	1 elétron	-0,82
Ag	convencional	-1,0	1 elétron	-1,19
Au	convencional	-0,87	1 elétron	-1,18
Be	convencional	+2,7	—	—
Mg	convencional	-0,92	—	—
Al	hélicons	+1,136	1 buraco	+1,135
In	hélicons	+1,774	1 buraco	+1,780
As	convencional	+50,	—	—
Sb	convencional	-22,	—	—
Bi	convencional	-6000,	—	—

O movimento de portadores de carga aparente positiva, que Heisenberg mais tarde chamou de "buracos", não pode ser explicado por um gás de elétrons livres, mas encontra uma explicação natural em termos da teoria das bandas de energia, que será discutida nos Capítulos 7 a 9. A teoria das bandas de energia também explica os valores elevados dos coeficientes Hall do As, Sb e Bi.

### CONDUTIVIDADE TÉRMICA DOS METAIS

No Capítulo 5 encontramos a expressão  $K = \frac{1}{3}Cv\ell$  para a condutividade térmica de partículas de velocidade  $v$ , capacidade térmica por unidade de volume  $C$  e livre caminho médio  $\ell$ . Usando para a capacidade térmica de um gás de Fermi o valor dado pela Eq. (36) e fazendo  $T_F = \epsilon_F/k_B = mv_F^2/2k_B$ , temos:

$$K = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{nk_B^2 T}{mv_F^2} \cdot v_F \cdot \ell = \frac{\pi^2 nk_B^2 T \tau}{3m} \quad (56)$$

onde  $\tau = \ell/v_F$  é o tempo médio entre colisões e  $n$  é a concentração de elétrons.

Os maiores responsáveis pela condução de calor nos metais são os elétrons ou os fônons? Nos metais puros, a contribuição dos elétrons é dominante. Nos metais impuros e em ligas desordenadas, o livre caminho médio dos elétrons é reduzido por colisões com impurezas ou imperfeições e a contribuição dos fônons pode ser da mesma ordem que a contribuição dos elétrons.

### Razão entre Condutividade Térmica e Condutividade Elétrica

De acordo com a lei de Wiedemann-Franz, no caso de metais em temperaturas não muito baixas, a razão entre a condutividade térmica e a condutividade elétrica é diretamente proporcional à temperatura, com o valor de constante de proporcionalidade variando de metal para metal. Este resultado foi importante na história da teoria dos metais, já que estava de acordo com o modelo de um gás de elétrons como portador de energia e cargas elétricas. Pode ser obtido usando a Eq. (43) para  $\sigma$  e a Eq. (56) para  $K$ :

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2 T n \tau / 3m}{ne\tau^2/m} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 T \quad (57)$$

O número de Lorenz é definido através da equação

$$L = K/\sigma T, \quad (58)$$

e de acordo com (57) temos:

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,72 \times 10^{-13} (\text{erg/esu} \cdot \text{grau})^2 = 2,45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2} \quad (59)$$

Este interessante resultado não depende de  $n$  nem de  $m$ . A Tabela 5 mostra os valores experimentais de  $L$  para alguns metais a 0°C e a 100°C. A concordância com a Eq. (59) pode ser considerada boa.

### Problemas

1. **Energia cinética de um gás de elétrons.** Mostre que a energia cinética de um gás tridimensional com  $N$  elétrons livres a 0°C é dada por

$$U_0 = \frac{3}{5} N \epsilon_F \quad (60)$$

2. **Pressão e módulo de elasticidade de um gás de elétrons.** (a) Escreva uma equação que relacione a pressão ao volume de um gás de elétrons a 0 K. Sugestão: use o resultado do Problema 1 e a

Tabela 5 Valores experimentais do número de Lorenz

Metal	$L \times 10^4 \text{ (W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2})$		Metal	$L \times 10^4 \text{ (W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2})$	
	0°C	100°C		0°C	100°C
Ag	2,31	2,37	Pb	2,47	2,56
Au	2,35	2,40	Pt	2,51	2,60
Cd	2,42	2,43	Su	2,52	2,49
Cu	2,23	2,33	W	3,04	3,20
Mo	2,61	2,79	Zn	2,31	2,33

relação entre  $\epsilon_F$  e a concentração de elétrons. O resultado pode ser escrito na forma  $p = \frac{2}{3} U_F/V$ . (b) Mostre que o módulo de elasticidade  $B = -V(\partial p/\partial V)$  de um gás de elétrons a 0 K é dado por  $B = 5p/3 = 10U_F/9V$ . (c) Estime para o potássio, usando a Tabela 1, o valor da contribuição do gás de elétrons para o valor de  $B$ .

3. **Potencial químico em duas dimensões.** Mostre que o potencial químico de um gás de Fermi em duas dimensões é dado por

$$\mu(T) = k_B T \ln [\exp(\pi^2 \hbar^2 / m k_B T) - 1], \quad (61)$$

para  $n$  elétrons por unidade de área. Nota: A densidade de orbitais de um elétron livre em duas dimensões é independente da energia:  $D(\epsilon) = n/\pi \hbar^2$  por unidade de área da amostra.

4. **Cases de Fermi na astrofísica.** (a) Dado que a massa do Sol é  $M_\odot = 2 \times 10^{30}$  g, estime o número de elétrons do Sol. Em uma anã branca, estes elétrons podem ser contidos em uma esfera de raio  $2 \times 10^9$  cm; determine a energia de Fermi dos elétrons em elétrons-volts. (b) A energia de um elétron no limite relativístico  $\epsilon \gg mc^2$  está relacionada ao vetor de onda através da equação  $\epsilon \approx pc = \hbar kc$ . Mostre que a energia de Fermi neste limite é  $\epsilon_F \approx \hbar c(N/V)^{1/3}$ . (c) Se o mesmo número de elétrons fosse contido em um pulsar com 10 km de raio, mostre que a energia de Fermi seria  $\approx 10^8$  eV. Este valor explica por que se acredita que os pulsares sejam compostos por nêutrons, e não por prótons e elétrons, já que a energia liberada na reação  $n \rightarrow p + e^-$  é apenas  $0,8 \times 10^6$  eV, insuficiente, portanto, para que a maioria dos elétrons forme um mar de Fermi. O decaimento dos nêutrons ocorre apenas até que a concentração de elétrons aumente o suficiente para criar um nível de Fermi com uma energia de  $0,8 \times 10^6$  eV, ponto em que as concentrações de nêutrons, prótons e elétrons atingem o equilíbrio.
5. **He<sup>3</sup> líquido.** O átomo de He<sup>3</sup> tem spin 1/2 e é, portanto, um férmion. A densidade do He<sup>3</sup> líquido é  $0,081 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  em temperaturas próximas do zero absoluto. Calcule a energia de Fermi  $\epsilon_F$  e a temperatura de Fermi  $T_F$ .
6. **Variação da condutividade elétrica com a frequência.** Use a equação  $m(dv/dt + v/\tau) = -eE$ , onde  $v$  é a velocidade de deriva, para mostrar que a condutividade elétrica para uma frequência angular  $\omega$  é dada por

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) \left( \frac{1 + i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right), \quad (62)$$

onde  $\sigma(0) = ne^2\tau/m$ .

- \*7. **O tensor magnetocondutividade dinâmica de elétrons livres.** Um metal com uma concentração  $n$  de elétrons livres de carga  $-e$  é submetido a um campo magnético estático  $B\hat{z}$  e a um campo elétrico alternado de frequência angular  $\omega$  aplicado paralelamente ao plano  $xy$ . A densidade de corrente elétrica no plano  $xy$  é dada por

$$j_x = \sigma_{xx}E_x + \sigma_{xy}E_y; \quad j_y = \sigma_{yx}E_x + \sigma_{yy}E_y.$$

Suponha que  $\omega \gg \omega_c$  e  $\omega \gg 1/\tau$ , onde  $\omega_c = eB/mc$  e  $\tau$  é o tempo médio entre colisões. (a) Resolva a equação da velocidade de deriva (51) para calcular as componentes do tensor magnetocondutividade,

\*Este problema é relativamente difícil.

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = i\omega_p^2/4\pi\omega; \quad \sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \omega_c\omega_p^2/4\pi\omega^2,$$

onde  $\omega_p^2 = 4\pi ne^2/m$ . (b) Observe nas equações de Maxwell que o tensor constante dielétrica do meio está relacionado ao tensor condutividade através da equação  $\epsilon = 1 + i(4\pi/\omega)\sigma$ . Considere uma onda eletromagnética com vetor de onda  $\mathbf{k} = k\hat{z}$ . Mostre que a relação de dispersão para esta onda no meio considerado é

$$c^2k^2 = \omega^2 - \omega_p^2 \pm \omega_c\omega_p^2/\omega. \quad (63)$$

Para uma dada frequência, existem dois modos de propagação com vetores de onda diferentes e velocidades diferentes. Os dois modos correspondem a ondas circularmente polarizadas. Como uma onda linearmente polarizada pode ser decomposta em duas ondas circularmente polarizadas, a conclusão é que o campo magnético faz girar o plano de polarização de uma onda linearmente polarizada.

- \*8. **Energia de coesão de um gás de Fermi.** Definimos uma distância normalizada  $r_s$  como  $r_s/a_H$ , onde  $r_s$  é o raio de uma esfera que contém um elétron e  $a_H$  é raio de Bohr  $\hbar^2/e^2m$ . (a) Mostre que a energia cinética média por elétron em um gás de Fermi a 0 K é  $2,21/r_s^2$ , onde a energia é expressa em rydbergs, com  $1 \text{ Ry} = me^4/2\hbar^2$ . (b) Mostre que a energia eletrostática de uma carga positiva pontual  $e$  interagindo com a distribuição uniforme da carga de um elétron em um volume de raio  $r_0$  é  $-3e^2/2r_0$  ou  $-3/r_s$ , em rydbergs. (c) Mostre que a auto-energia eletrostática da distribuição uniforme da carga de um elétron na esfera é  $3e^2/5r_0$  ou  $6/5r_s$ , em rydbergs. (d) A soma de (b) e (c),  $-1,80/r_s$ , é a energia eletrostática total por elétron. Mostre que o valor de equilíbrio de  $r_s$  é 2,45. Um metal como este é mais estável do que um conjunto de átomos separados de H?

9. **O tensor magnetocondutividade estática.** Mostre, para a velocidade de deriva expressa pelas Eqs. (51), que a densidade de corrente estática pode ser escrita na forma matricial

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{pmatrix} = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c\tau)^2} \begin{pmatrix} 1 & -\omega_c\tau & 0 \\ \omega_c\tau & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + (\omega_c\tau)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (64)$$

No limite de altos campos magnéticos  $\omega_c\tau \gg 1$ , mostre que

$$\sigma_{yx} = nec/B = -\sigma_{xy}. \quad (65)$$

Neste limite,  $\sigma_{xx} \approx 0$ . A grandeza  $\sigma_{yx}$  é chamada de **condutividade Hall**.

10. **Resistência superficial máxima.** Considere uma placa quadrada de lado  $L$ , espessura  $d$  e resistividade elétrica  $\rho$ . A resistência medida entre bordas opostas da placa é chamada de resistência superficial:  $R_\square = \rho L/d = \rho/d$ , que é independente da área  $L^2$  da placa. ( $R_\square$  é chamada de resistência por quadrado e expressa em ohms por quadrado, já que  $\rho/d$  tem dimensão de ohms.) Substituindo  $\rho$  pelo seu valor, dado pela Eq. (44), temos  $R_\square = m/nd e^2 \tau$ . Suponha agora que o valor mínimo do tempo entre colisões seja determinado pelo espalhamento nas superfícies da placa, de modo que  $\tau \approx d/v_F$ , onde  $v_F$  é a velocidade de Fermi. Nesse caso, a resistência superficial máxima é  $R_\square = mv_F/nd^2 e^2$ . Mostre que para uma placa de um metal monoatômico com um átomo de espessura,  $R_\square \approx \hbar/e^2 = 4,1 \text{ k}\Omega$ .

\*Este problema é relativamente difícil.

## ***Bandas de Energia***

### **O MODELO DO ELÉTRON QUASE LIVRE**

Origem da banda proibida  
Largura da banda proibida

### **FUNÇÕES DE BLOCH**

### **O MODELO DE KRONIG-PENNEY**

### **EQUAÇÃO DE ONDA DO ELÉTRON EM UM POTENCIAL PERIÓDICO**

Outra demonstração do teorema de Bloch  
Momento cristalino de um elétron  
Solução da equação central  
O modelo de Kronig-Penney no espaço recíproco  
Aproximação da rede vazia  
Solução aproximada perto do limite de uma zona

### **NÚMERO DE ORBITAIS EM UMA BANDA** Metais e isolantes

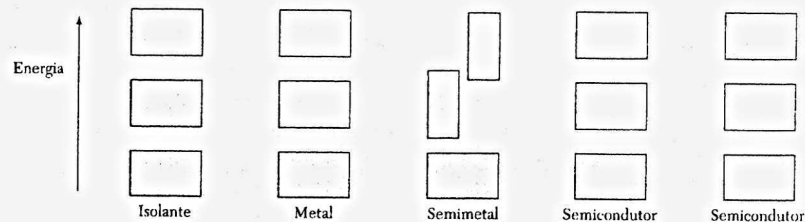
### **RESUMO**

### **PROBLEMAS**

1. Energia de um elétron livre em uma rede quadrada
2. Energia de um elétron livre na zona reduzida
3. O modelo de Kronig-Penney
4. Energia potencial da estrutura do diamante
5. Vetores de onda complexos na banda proibida
6. Rede quadrada

*Quando comecei a pensar a respeito, percebi que o problema principal estava em explicar de que forma os elétrons conseguem passar por todos os íons de um metal... Através de uma análise de Fourier elementar, descobri, para minha satisfação, que a onda diferia da onda plana dos elétrons livres apenas por uma modulação periódica.*

F. Bloch



**Figura 1** Diagramas esquemáticos mostrando a ocupação dos níveis de energia permitidos em um isolante, um metal, um semimetal e dois semicondutores. A escala vertical indica as energias dos diferentes estados e as regiões sombreadas mostram os estados ocupados por elétrons. Em um **semimetal**, como o bismuto, uma banda está quase completa e outra banda está quase vazia no zero absoluto, mas um **semicondutor** puro, como o silício, é um isolante no zero absoluto. O semicondutor da esquerda está a uma temperatura finita e por isso existem portadores excitados termicamente. No semicondutor da direita, uma das bandas não está totalmente preenchida, por causa da presença de impurezas.

O modelo dos elétrons livres permite explicar a capacidade térmica, a condutividade térmica, a condutividade elétrica, a susceptibilidade magnética e a eletrodinâmica dos metais. Entretanto, o modelo deixa de responder a questões igualmente importantes: a diferença entre metais, semimetais, semicondutores e isolantes; a existência de valores positivos para o coeficiente Hall; a relação entre os elétrons de condução dos metais e os elétrons de valência dos átomos isolados; muitas propriedades de transporte, particularmente o magnetotransporte. É evidente, portanto, que precisamos de teorias mais sofisticadas. Felizmente, estas teorias podem ser formuladas com relativa facilidade e conduzem a resultados extremamente úteis.

A diferença entre um bom condutor e um bom isolante é abissal. Um metal puro pode ter uma condutividade elétrica de menos de  $10^{-10} \Omega\text{-cm}$  a 1 K, se o metal não se tornar supercondutor. À mesma temperatura, um bom isolante pode apresentar uma condutividade elétrica de mais de  $10^{22} \Omega\text{-cm}$ . Talvez não exista nenhuma propriedade comum dos sólidos como uma faixa tão grande de variação.

Todo sólido contém elétrons; a questão importante para a condutividade elétrica é como os elétrons respondem a um campo elétrico aplicado. Como veremos mais adiante, os elétrons nos cristais estão dispostos em **bandas de energia** (Fig. 1) separadas por **bandas proibidas**, isto é, energias que os elétrons não podem assumir. As bandas proibidas resultam da interação das ondas associadas aos elétrons de condução com os íons da rede cristalina.

O cristal se comporta como um isolante se todas as bandas de energia permitidas estão totalmente cheias ou totalmente vazias, porque nesse caso nenhum elétron pode se mover em resposta à aplicação de um campo elétrico. O cristal se comporta como um metal se uma ou mais bandas está parcialmente cheia, com 10 a 90% da capacidade, digamos. O cristal se comporta como um semicondutor ou semimetal se uma ou mais bandas está quase cheia ou quase vazia.

Para compreender a diferença entre isolantes e condutores, devemos modificar o modelo do elétron livre, para levar em conta a existência da rede periódica do cristal. A nova propriedade mais importante que surge desta modificação é a existência de uma banda proibida.

Vamos encontrar outras propriedades interessantes dos elétrons, que surgem em consequência do fato de se encontrarem em um cristal. Assim, por exemplo, ao responder à aplicação de um campo elétrico ou magnético, os elétrons se comportam como se possuíssem uma massa efetiva  $m^*$ , que pode ser maior ou menor que a massa do elétron livre e pode até mesmo ser negativa. Os elétrons nos cristais podem responder a campos aplicados como se possuíssem uma carga elétrica negativa ou positiva,  $-e$  ou  $+e$ , o que explica o fato de terem sido observados valores negativos e positivos do coeficiente Hall.

## O MODELO DO ELÉTRON QUASE LIVRE

No modelo do elétron livre, os valores de energia permitidos estão distribuídos continuamente de zero a infinito. Vimos no Capítulo 6 que



$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (1)$$

onde, no caso de condições de contorno periódicas para um cubo de lado  $L$ ,

$$k_x, k_y, k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots \quad (2)$$

As funções de onda de um elétron livre são da forma

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}); \quad (3)$$

isto é, ondas progressivas de momento  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ .

A estrutura de bandas de um cristal muitas vezes pode ser descrita adequadamente pelo modelo do elétron quase livre, no qual se supõe que os elétrons de uma banda são perturbados apenas ligeiramente pelo potencial periódico dos íons da rede cristalina. Este modelo responde qualitativamente a quase todas as perguntas a respeito do comportamento dos elétrons em metais.

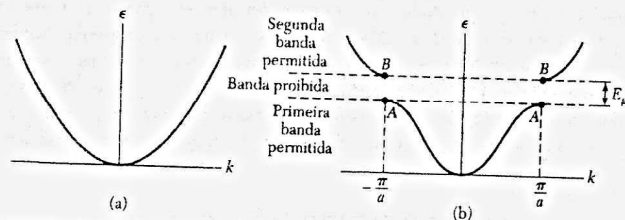
Sabemos que as reflexões de Bragg são uma das características da propagação de ondas em cristais. As bandas proibidas são causadas por reflexões de Bragg das ondas eletrônicas nos cristais. (Quando ocorre uma reflexão de Bragg, não existem soluções progressivas da equação de Schrödinger, como mostra a Fig. 2.) São estas bandas proibidas que determinam se um sólido é um isolante ou um condutor.

Podemos explicar fisicamente a origem das bandas proibidas examinando o problema simples de um sólido unidimensional de constante de rede  $a$ . A Fig. 2 mostra a parte de baixa energia da estrutura de bandas, em (a) para elétrons totalmente livres e em (b) para elétrons quase livres, mas com uma banda proibida em  $k = \pm \pi/a$ . A condição de Bragg  $(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 = k^2$  para difração de uma onda de vetor de onda  $\mathbf{k}$  se torna, em uma dimensão,

$$k = \pm \frac{1}{2}G = \pm n\pi/a, \quad (4)$$

onde  $G = 2\pi/a$  é um vetor da rede recíproca e  $n$  é um número inteiro. As primeiras reflexões e a primeira banda proibida ocorrem em  $k = \pm \pi/a$ . A região do espaço recíproco entre  $-\pi/a$  e  $+\pi/a$  é a **primeira zona de Brillouin** desta rede. Existem outras bandas proibidas para outros valores do número inteiro  $n$ .

As funções de onda em  $k = \pm \pi/a$  não são ondas progressivas do tipo  $\exp(i\pi x/a)$  ou  $\exp(-i\pi x/a)$ , como no caso de elétrons livres. Para estes valores especiais de  $k$ , as funções de onda são feitas em partes iguais de ondas se propagando para a direita e para a esquerda. Quando a condição de reflexão de Bragg  $k = \pm \pi/a$  é satisfeita por um vetor de onda, uma onda se propagando para a direita é refletida e passa a se propagar para a esquerda e vice-versa. Cada reflexão de Bragg inverte o sentido de propagação da onda. Uma onda que não se propaga para a direita nem para a esquerda é uma onda estacionária, que não vai a lugar nenhum.



**Figura 2** (a) Gráfico da energia  $\epsilon$  em função do número de onda  $k$  para um elétron livre. (b) Gráfico da energia em função do número de onda para um elétron em uma rede linear monoatômica de constante de rede  $a$ . A banda proibida  $E_g$  está associada à primeira reflexão de Bragg, que acontece para  $k = \pm \pi/a$ ; existem outras bandas proibidas, associadas a energias maiores, para  $k = \pm n\pi/a$ , onde  $n$  é um número inteiro.

O estado independente do tempo é representado por ondas estacionárias. Podemos formar duas ondas estacionárias diferentes a partir de duas ondas progressivas

$$\exp(\pm i\pi x/a) = \cos(\pi x/a) \pm i \sin(\pi x/a),$$

e, portanto, as ondas estacionárias são

$$\begin{aligned} \psi(+) &= \exp(i\pi x/a) + \exp(-i\pi x/a) = 2 \cos(\pi x/a); \\ \psi(-) &= \exp(i\pi x/a) - \exp(-i\pi x/a) = 2i \sin(\pi x/a). \end{aligned} \quad (5)$$

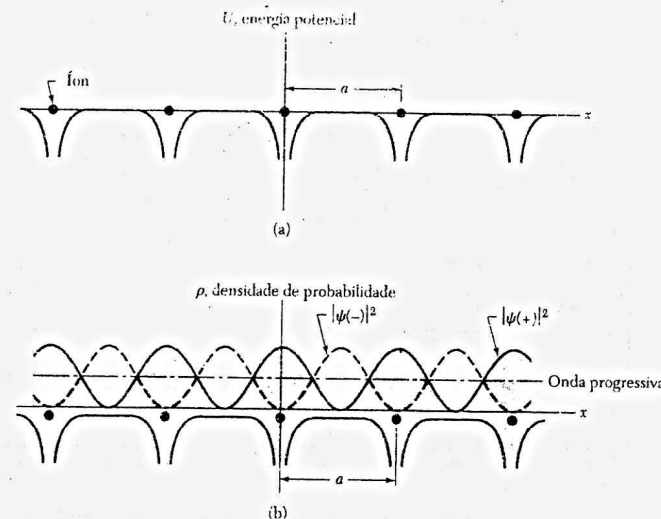
As ondas estacionárias são rotuladas como (+) e (-), dependendo do modo como seu sinal se comporta quando  $x$  é substituído por  $-x$ . As duas ondas estacionárias são compostas de partes iguais de ondas progressivas que se propagam para a direita e para a esquerda.

### Origem da Banda Proibida

As ondas estacionárias  $\psi(+)$  e  $\psi(-)$  acumulam elétrons em regiões diferentes e, portanto, as duas ondas têm valores diferentes de energia potencial no campo dos íons da rede. Esta é a origem da banda proibida. A densidade de probabilidade  $\rho$  de um elétron é  $\psi^* \psi = |\psi|^2$ . Para uma onda progressiva pura  $\exp(ikx)$ , temos  $\rho = \exp(-ikx)\exp(ikx) = 1$  e, portanto, a densidade de carga é constante. Por outro lado, a densidade de carga não é constante para uma combinação linear de ondas planas. Considere a onda estacionária  $\psi(+)$  em (5); neste caso, temos

$$\rho(+) = |\psi(+)|^2 \propto \cos^2 \pi x/a.$$

Esta função acumula elétrons (cargas negativas) nos íons positivos situados em  $x = 0, a, 2a, \dots$  na Fig. 3, onde a energia potencial é menor.



**Figura 3** (a) Variação da energia potencial de um elétron de condução no campo dos íons de uma rede unidimensional. (b) Distribuição de densidade de probabilidade  $\rho$  na rede para  $|\psi(-)|^2 \propto \sin^2 \pi x/a$ ,  $|\psi(+)|^2 \propto \cos^2 \pi x/a$  e uma onda progressiva. A função  $\psi(+)$  acumula elétrons nas proximidades dos íons positivos, reduzindo assim a energia potencial em relação à energia potencial média vista por uma onda progressiva. A função  $\psi(-)$  acumula elétrons na região entre os íons, aumentando a energia potencial em relação à energia vista por uma onda progressiva. Este modelo ajuda a explicar a origem da banda proibida.

A Fig. 3a mostra a variação da energia potencial eletrostática de um elétron de condução no campo dos íons da rede cristalina do metal. Os íons têm uma carga positiva, porque os átomos da rede cedem elétrons de valência para a banda de condução. Como a energia potencial de um elétron no campo de um íon positivo é negativa, a força entre as duas partículas é atrativa.

No caso da outra onda estacionária,  $\psi(-)$ , a densidade de probabilidade é dada por

$$\rho(-) = |\psi(-)|^2 \propto \sin^2 \pi x/a,$$

que acumula elétrons longe dos íons da rede. A Fig. 3b mostra as densidades de probabilidade para as funções  $\psi(+)$  e  $\psi(-)$  e para uma onda progressiva.\*

Quando calculamos os valores médios ou valores esperados da energia potencial para estas três distribuições de carga, descobrimos que a energia potencial de  $\rho(+)$  é menor do que a da onda progressiva e a energia potencial de  $\rho(-)$  é maior do que a da onda progressiva. Temos, portanto, uma banda proibida de largura  $E_g$ , onde  $E_g$  é a diferença entre as energias de  $\rho(+)$  e  $\rho(-)$ . Logo abaixo da banda proibida, no ponto A da Fig. 2, a função de onda é  $\psi(+)$ ; logo acima da banda proibida, no ponto B da Fig. 2, a função de onda é  $\psi(-)$ .

### Largura da Banda Proibida

As funções de onda no limite da primeira zona de Brillouin  $k = \pi/a$  são  $\sqrt{2} \cos \pi x/a$  e  $\sqrt{2} \sin \pi x/a$ , normalizadas para uma unidade de comprimento da linha. Suponhamos que a energia potencial de um elétron no ponto  $x$  do cristal seja

$$U(x) = U \cos 2\pi x/a. \quad \text{usando a eq. (5) e obtemos}$$

Em primeira ordem, a diferença de energia entre os dois estados estacionários é dada por

$$E_g = \int_0^1 dx U(x) [|\psi(+)|^2 - |\psi(-)|^2] \quad (6)$$

$$= 2 \int_0^1 dx U \cos(2\pi x/a) (\cos^2 \pi x/a - \sin^2 \pi x/a) = U.$$

Assim, a largura da banda proibida é igual à componente de Fourier do potencial cristalino.

### FUNÇÕES DE BLOCH

O físico suíço Felix Bloch demonstrou que as soluções da equação de Schrödinger para um potencial periódico devem ser da forma especial

$$\psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (7)$$

onde  $u_k(\mathbf{r})$  tem a periodicidade da rede cristalina, com  $u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{T})$ , onde  $\mathbf{T}$  é um vetor translação da rede. A Eq. (7) é a expressão matemática do teorema de Bloch:

As autofunções da equação de onda para uma partícula submetida a um potencial periódico são o produto de uma onda plana  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  por uma função  $u_k(\mathbf{r})$  com a periodicidade da rede cristalina.

Uma função de onda de um elétron da forma da Eq. (7) é chamada de função de Bloch, e pode ser decomposta em uma soma de ondas progressivas, como veremos mais adiante. As funções de Bloch podem ser agrupadas em pacotes de ondas que representam elétrons que se propagam livremente no potencial criado pelos íons da rede.

Vamos agora apresentar uma demonstração limitada do teorema de Bloch, válida apenas para o caso em que a função de onda  $\psi_k$  é não-degenerada, ou seja, para o caso em que não

\*Se fosse possível existir uma onda progressiva com  $k = \pi/a$  ou com  $k = -\pi/a$ . (N.T.)

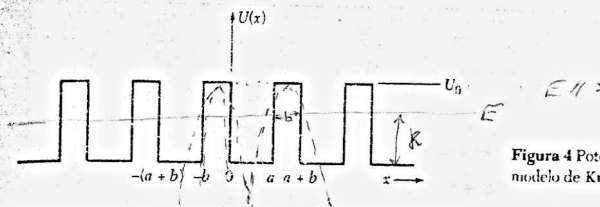


Figura 4 Potencial periódico quadrado do modelo de Kronig-Penney.

existe nenhuma outra função de onda com a mesma energia e o mesmo vetor de onda que  $\psi_k$ . O caso geral será discutido mais tarde. Considere  $N$  pontos da uma rede cristalina unidimensional em um anel de comprimento  $Na$ . A energia potencial é periódica em  $a$ , com  $U(x) = U(x + sa)$ , onde  $s$  é um número inteiro.

Levando em conta a periodicidade da rede, buscamos soluções da equação de onda tais que

$$\psi(x + a) = C\psi(x), \quad (8)$$

onde  $C$  é uma constante. Além disso, ao completar uma volta em torno do anel, devemos ter

$$\psi(x + Na) = \psi(x) = C^N \psi(x),$$

para que  $\psi(x)$  seja uma função unívoca. Assim,  $C$  deve ser uma das  $N$  raízes da unidade:

$$C = \exp(i2\pi s/N); \quad s = 0, 1, 2, \dots, N-1. \quad (9)$$

De acordo com a Eq. (9),

$$\psi(x) = u_s(x) \exp(i2\pi s x/Na) \quad (10)$$

satisfaz a Eq. (8), contanto que  $u_s(x)$  tenha periodicidade  $a$ , de modo que  $u_s(x) = u_s(x + a)$ . Este é exatamente o teorema de Bloch, expresso pela Eq. (7).

### O MODELO DE KRONIG-PENNEY

Um potencial periódico para o qual a equação de onda pode ser resolvida em termos de funções elementares é o potencial em forma de onda quadrada da Fig. 4. A equação de onda é

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = \epsilon\psi, \quad (11)$$

onde  $U(x)$  é a energia potencial e  $\epsilon$  é o autovalor da energia.

Na região  $0 < x < a$ , na qual  $U = 0$ , a autofunção é uma combinação linear,

$$\psi = Ae^{iKx} + Be^{-iKx}, \quad (12)$$

de ondas planas se propagando para a direita e para a esquerda, com energia

$$\epsilon = \hbar^2 K^2/2m. \quad (13)$$

Na região  $-b < x < 0$ , ou seja, dentro da barreira de potencial, a solução é da forma

$$\psi = Ce^{Qx} + De^{-Qx}, \quad (14)$$

com

$$U_0 - \epsilon = \hbar^2 Q^2/2m. \quad (15)$$

Queremos que a solução completa tenha a forma de uma função de Bloch, Eq. (7). Assim, a solução na região  $a < x < a + b$  deve estar relacionada à solução (14) na região  $-b < x < 0$  pelo teorema de Bloch:

$$\psi(a < x < a+b) = \psi(-b < x < 0) e^{ik(a-b)} \quad (16)$$

que define o vetor de onda  $k$  usado como índice para rotular a solução.

As constantes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  são escolhidas de tal forma que  $\psi$  e  $d\psi/dx$  sejam contínuas em  $x=0$  e  $x=a$ . Estas são as condições de contorno usuais em problemas de mecânica quântica que envolvem barreiras de potencial quadradas. Em  $x=0$ ,

$$A + B = C + D \quad (17)$$

$$iK(A - B) = Q(C - D) \quad (18)$$

onde  $Q$  é o mesmo da Eq. (14). Em  $x=a$ , usando a Eq. (16) para  $\psi(a)$  do lado da barreira em termos de  $\psi(-b)$ ,

$$Ae^{iKa} + Be^{-iKa} = (Ce^{-Qb} + De^{Qb}) e^{ik(a-b)} \quad (19)$$

$$iK(Ae^{iKa} - Be^{-iKa}) = Q(Ce^{-Qb} - De^{Qb}) e^{ik(a-b)} \quad (20)$$

Para que as Eqs. (17) a (20) tenham solução, é preciso que o determinante dos coeficientes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  seja nulo, o que nos dá

$$[(Q^2 - K^2)/2QK] \sinh Qb \sin Ka + \cosh Qb \cos Ka = \cos k(a+b) \quad (21a)$$

As manipulações algébricas necessárias para chegar à Eq. (21a) são bastante trabalhosas.

O resultado se torna mais simples no limite em que as barreiras de potencial quadradas são substituídas por barreiras infinitas, fazendo  $b \rightarrow 0$  e  $U_0 \rightarrow \infty$ , de tal forma que  $Q^2 ba/2 = P$ , uma grandeza finita. Neste limite,  $Q \gg K$  e  $Qb \ll 1$  e a Eq. (21a) se reduz a

$$(P/Ka) \sin Ka + \cos Ka = \cos Ka \quad (21b)$$

As faixas de valores de  $K$  para as quais esta equação tem solução estão plotadas na Fig. 5 para  $P = 3\pi/2$ . Os valores correspondentes da energia estão plotados na Fig. 6. Observe as bandas proibidas nos limites das zonas de Brillouin. O índice importante é o vetor de onda  $k$  da função de Bloch e não o  $K$  da Eq. (12), que está relacionado à energia através da Eq. (13). Uma análise deste mesmo problema no espaço recíproco será apresentada mais adiante.

## EQUAÇÃO DE ONDA DO ELÉTRON EM UM POTENCIAL PERIÓDICO

Mostramos na Fig. 3 a forma esperada da solução da equação de Schrödinger no limite da primeira zona de Brillouin, ou seja, para  $k = \pm \pi/a$ . Vamos agora analisar com mais detalhes a equação de onda para um potencial genérico, para valores genéricos de  $k$ . Seja  $U(x)$  a energia potencial de um elétron em uma rede unidimensional de constante de rede  $a$ . Sabemos que a energia potencial é invariante em relação a translações da rede cristalina:  $U(x) = U(x+a)$ . Uma função invariante em relação a translações da rede cristalina pode ser expandida em uma série de Fourier de vetores  $G$  da rede recíproca. A expansão da energia potencial em série de Fourier pode ser escrita na forma

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx} \quad (22)$$

Para a maioria dos potenciais cristalinos, os valores dos coeficientes  $U_G$  diminuem rapidamente com o aumento de  $G$ . No caso de um potencial eletrostático puro,  $U_G$  é proporcional a  $1/G^2$ .

A energia potencial  $U(x)$  deve ser uma função real:

$$U(x) = \sum_{G>0} U_G (e^{iGx} + e^{-iGx}) = 2 \sum_{G>0} U_G \cos Gx \quad (23)$$

Por conveniência, estamos supondo que o cristal é simétrico em relação a  $x=0$  e que  $U_0 = 0$ .

$$U_G = e^{iGx} + e^{-iGx}, \quad G = \frac{2\pi n}{a}$$

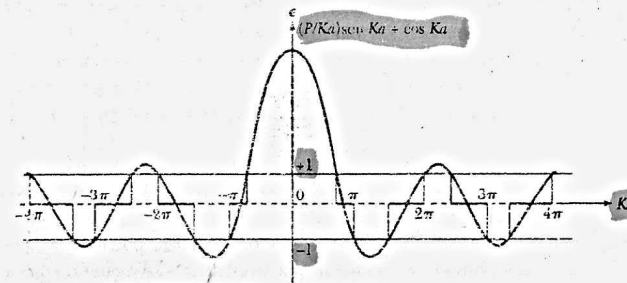


Figura 5 Gráfico da função  $(P/Ka) \sin Ka + \cos Ka$  para  $P = 3\pi/2$ . Os valores permitidos da energia  $\epsilon$  são dados pelas faixas de valores de  $Ka = (2m\pi/\hbar^2)^{1/2}a$  para os quais o valor da função está entre  $-1$  e  $+1$ . Para os outros valores de energia, não existem soluções da equação de onda na forma de ondas progressivas, é por isso que aparecem bandas proibidas no espectro de energia.

A equação de onda de um elétron no cristal é  $\mathcal{H}\psi = \epsilon\psi$  onde  $\mathcal{H}$  é o hamiltoniano e  $\epsilon$  é o autovalor de energia. As soluções  $\psi$  são chamadas de autofunções, orbitais ou funções de Bloch. Explicitamente, a equação de onda é

$$\left( \frac{1}{2m} p^2 + U(x) \right) \psi(x) = \left( \frac{1}{2m} p^2 + \sum_G U_G e^{iGx} \right) \psi(x) = \epsilon \psi(x) \quad (24)$$

A Eq. (24) corresponde à aproximação de um elétron, na qual o orbital  $\psi(x)$  descreve o movimento de um elétron no potencial dos íons da rede cristalina e o potencial médio dos outros elétrons de condução.

A função de onda  $\psi(x)$  pode ser expressa como uma série de Fourier para todos os valores do vetor de onda permitidos pelas condições de fronteira, ou seja,

$$\psi = \sum_k C(k) e^{ikx} \quad (25)$$

onde  $k$  é um número real. [Poderíamos também escrever o vetor de onda  $k$  como um índice de  $k$ , ou seja, usar a notação  $C_i$  em vez de  $C(k)$ .]

Os valores permitidos de  $k$  são da forma  $2\pi n/L$ , onde  $n$  é um número inteiro positivo ou negativo, já que estes valores satisfazem condições de contorno periódicas em  $L$ . Não precisamos

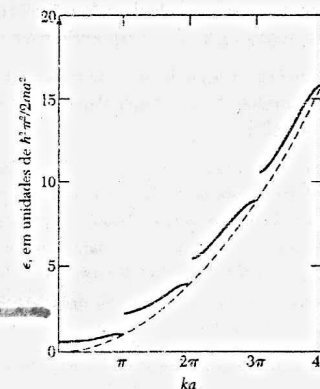


Figura 6 Gráfico da energia em função do número de onda para o potencial de Kronig-Penney, com  $P = 3\pi/2$ . Observe as bandas proibidas em  $ka = \pi, 2\pi, 3\pi$ .



supor, nem é verdade no caso geral, que  $\psi(x)$  seja periódica em relação à translação da rede,  $a$ . As propriedades de  $\psi(x)$  em relação a translações são dadas pelo teorema de Bloch, Eq. (7).

Nem todos os vetores de onda do conjunto  $2\pi/L$  entram na expansão em série de Fourier de qualquer função de Bloch. Se um valor particular de  $k$  faz parte da expansão de  $\psi$ , todos os outros vetores de onda da expansão de  $\psi$  em série de Fourier são da forma  $k + G$ , onde  $G$  é um vetor da rede recíproca. Este resultado será demonstrado mais adiante.

Podemos rotular uma função de onda  $\psi$  que contém um componente  $k$  como  $\psi_k$  ou, alternativamente, como  $\psi_{k+G}$ , já que se  $k$  está presente na expansão em série de Fourier,  $k + G$  também está presente. Os vetores de onda  $k + G$  para todos os valores possíveis de  $G$  constituem um subconjunto do conjunto  $2\pi/L$ , como mostra a Fig. 7.

Vamos, em geral, escolher como rótulo para a função de Bloch um valor de  $k$  que esteja no interior da primeira zona de Brillouin. Quando for usada outra convenção, ela será mencionada explicitamente. Esta situação é diferente do problema dos fônons em uma rede monotômica, no qual não havia soluções independentes fora da primeira zona de Brillouin. O problema dos elétrons é mais parecido com o problema da difração de raios X, já que nos dois casos, por se tratar de uma função contínua, a função existe em todos os pontos do espaço e não apenas na posição dos íons.

Para resolver a equação de onda, substituímos (25) em (24) para obter um sistema de equações lineares envolvendo os coeficientes de Fourier. O termo de energia cinética é

$$\frac{1}{2m} \nabla^2 \psi(x) = \frac{1}{2m} \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right)^2 \psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_k k^2 C(k) e^{ikx};$$

e o termo de energia potencial é

$$\left( \sum_G U_G e^{iGx} \right) \psi(x) = \sum_G \sum_k U_G e^{iGx} C(k) e^{ikx}.$$

A equação de onda se transforma, portanto, no seguinte somatório.

$$\sum_k \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C(k) + \sum_G U_G C(k+G) \right) e^{i(k+G)x} = \epsilon \sum_k C(k) e^{ikx}. \quad (26)$$

Cada componente da série de Fourier deve ter o mesmo coeficiente dos dois lados da equação. Isto nos dá a equação central

$$(\lambda_k - \epsilon) C(k) + \sum_G U_G C(k+G) = 0. \quad (27)$$

onde foi usada a notação

$$\lambda_k = \hbar^2 k^2 / 2m. \quad (28)$$

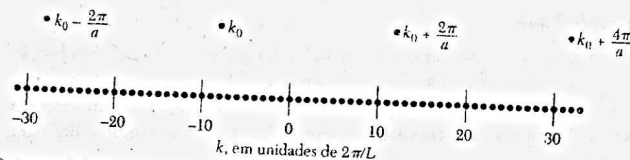


Figura 7 Os pontos de baixo representam valores do vetor de onda  $k = 2\pi/L$  permitidos pelas condições de contorno periódicas em um anel de circunferência  $L$ , composto por 20 células primitivas. Os valores permitidos continuam até  $\pm\infty$ . Os pontos de cima representam os primeiros vetores de onda que podem estar presentes na expansão em série de Fourier de uma autofunção  $\psi(x)$ , a partir de um vetor de onda  $k = k_0 = -8(2\pi/L)$ . O menor vetor da rede recíproca é  $2\pi/a = 20(2\pi/L)$ .

A Eq. (27) é uma forma útil da equação de onda em uma rede periódica, embora seja pouco familiar, já que a equação diferencial (24) foi substituída por um sistema de equações algébricas. O sistema parece difícil de resolver porque, em princípio, existe um número infinito de constantes  $C(k - G)$  a serem determinadas. Na prática, um pequeno número de equações (dois a quatro) é suficiente. É preciso alguma experiência para apreciar as vantagens da abordagem algébrica.

### Outra Demonstração do Teorema de Bloch

Depois que determinamos as constantes  $C$  da Eq. (27), a função de onda (25) é dada por

$$\psi_k(x) = \sum_G C(k - G) e^{i(k-G)x} \quad (29)$$

que pode ser escrita na forma

$$\psi_k(x) = \left( \sum_G C(k - G) e^{-iGx} \right) e^{ikx} = e^{ikx} u_k(x),$$

$u_k(x) = \sum_G C(k - G) e^{-iGx}$

onde

$$u_k(x) = \sum_G C(k - G) e^{-iGx}.$$

Como  $u_k(x)$  é uma expansão em série de Fourier de vetores da rede recíproca, é invariante em relação a translações  $T$  da rede cristalina, ou seja,  $u_k(x) = u_k(x + T)$ . Podemos demonstrar este fato calculando o valor de  $u_k(x + T)$ :

$$u_k(x + T) = \sum_G C(k - G) e^{-iG(x+T)} = e^{-iG(x+T)} \sum_G C(k - G) e^{iGx} = e^{-iG(x+T)} u_k(x).$$

Como, de acordo com a Eq. (2.17),  $\exp(-iGx) = 1$ , temos  $u_k(x + T) = u_k(x)$ , o que confirma a periodicidade de  $u_k$ . Esta é uma prova mais completa do teorema de Bloch, que é válida mesmo quando as funções  $\psi_k$  são degeneradas.

### Momento Cristalino de um Elétron

Qual é o significado do vetor de onda  $k$  usado para rotular a função de Bloch? Ele possui várias propriedades:

- Após uma translação da rede cristalina que transforma  $r$  em  $r + T$ , temos:

$$\psi_k(r + T) = e^{ik \cdot T} e^{ik \cdot r} u_k(r + T) = e^{ik \cdot T} \psi_k(r), \quad (30)$$

já que  $u_k(r + T) = u_k(r)$ . Assim,  $\exp(ik \cdot T)$  é o fator de fase pelo qual uma função de Bloch é multiplicada quando realizamos uma translação  $T$  da rede cristalina.

- Quando o potencial da rede é nulo, a equação central (27) se reduz a  $(\lambda_k - \epsilon) C(k) = 0$  e, portanto, todos os coeficientes  $C(k - G)$  são nulos a não ser  $C(k)$ , o que significa que  $u_k(r)$  é constante. Assim,  $\psi_k(r) = \exp(ik \cdot r)$ , como no caso do elétron livre. (Esta análise supõe que tivemos o cuidado de escolher o valor "correto" de  $k$  como rótulo. Em várias situações, outra escolha de  $k$ , diferindo da escolha atual por um vetor da rede recíproca, pode ser mais conveniente.)
- O vetor de onda  $k$  está associado ao momento do elétron e, portanto, aparece nas leis de conservação que governam os processos de colisão em cristais. (As leis de conservação são na verdade regras de seleção para transições.) A grandeza  $\hbar k$  é chamada de **momento cristalino** do elétron. Se um elétron  $k$  absorve em uma colisão um fônon de vetor de onda  $q$ , a regra de seleção é  $k + q = k' + G$ , onde  $G$  é um vetor da rede recíproca. Neste processo, o



elétron é espalhado de um estado  $k$  para um estado  $k'$ . Qualquer arbitrariedade na escolha dos rótulos das funções de Bloch pode ser compensada por um vetor  $G$ , sem que os mecanismos físicos do processo sejam alterados.

### Solução da Equação Central

A equação central (27),

$$(\lambda_k - \epsilon)C(k) + \sum_G U_G C(k - G) = 0, \quad (31)$$

representa um sistema de equações lineares homogêneas que envolve os coeficientes  $C(k - G)$  para todos os vetores  $G$  da rede recíproca. O número de equações é igual ao número de coeficientes  $C$ . Para que estas equações tenham solução, é preciso que o determinante dos coeficientes seja nulo.

Vamos escrever as equações para um problema específico. Seja  $g$  o menor valor de  $G$ . Suponhamos que a energia potencial  $U(x)$  contenha apenas um componente de Fourier  $U_g = U_{-g}$ , que vamos chamar de  $U$ . Nesse caso, uma parte do determinante dos coeficientes é a seguinte:

$$\begin{vmatrix} \lambda_k - \epsilon & U & 0 & 0 & 0 \\ U & \lambda_k - \epsilon & U & 0 & 0 \\ 0 & U & \lambda_k - \epsilon & U & 0 \\ 0 & 0 & U & \lambda_k - \epsilon & U \\ 0 & 0 & 0 & U & \lambda_k - \epsilon \end{vmatrix} \quad (32)$$

Para demonstrar este fato, basta escrever cinco equações sucessivas do sistema (31). O determinante, em princípio, tem um número infinito de termos, mas muitas vezes é suficiente igualar a zero a parte que aparece na Eq. (32).

Para um dado valor de  $k$ , cada raiz  $\epsilon$  ou  $\epsilon_k$  está em uma banda de energia diferente, exceto no caso de coincidência. A solução do determinante (32) fornece um conjunto de autovalores de energia  $\epsilon_k$ , onde  $n$  é um índice para classificar as energias e  $k$  é o vetor de onda usado para rotular o coeficiente  $C_k$ .

Na maioria dos casos,  $k$  é tomado na primeira zona de Brillouin, para evitar possíveis confusões na hora de rotular os estados. Se tivéssemos escolhido um  $k$  que diferisse do valor original por um vetor da rede recíproca, obteríamos o mesmo sistema de equações em ordem diferente, mas com o mesmo espectro de energias.

### O Modelo de Kronig-Penney no Espaço Recíproco

Como exemplo do uso da equação central (31) para um problema que pode ser resolvido analiticamente, vamos usar o modelo de Kronig-Penney de um potencial periódico composto de funções delta:

$$U(x) = 2 \sum_{G>0} U_G \cos Gx = Aa \sum_s \delta(x - sa), \quad (33)$$

onde  $A$  é uma constante e  $a$  é a constante de rede. O somatório se estende a todos os números inteiros  $s$  entre 0 e  $1/a$ . As condições de contorno são periódicas em um anel de circunferência unitária, o que corresponde a  $1/a$  átomos. Assim, os coeficientes de Fourier do potencial são dados por

$$\begin{aligned} U_G &= \int_0^1 dx U(x) \cos Gx = Aa \sum_s \int_0^1 dx \delta(x - sa) \cos Gx \\ &= Aa \sum_s \cos Gsa = A. \end{aligned} \quad (34)$$

Para este potencial, todos os valores de  $U_G$  são iguais.

Vamos escrever a equação central com  $k$  como índice de Bloch. Nesse caso, a Eq. (31) se torna

$$(\lambda_k - \epsilon)C(k) + A \sum_n C(k - 2\pi n/a) = 0, \quad (35)$$

onde  $\lambda_k = \hbar^2 k^2 / 2m$  e a soma se estende a todos os números inteiros  $n$ . Estamos interessados em resolver a Eq. (35) para obter os valores de  $\epsilon(k)$ .

Definindo

$$f(k) = \sum_n C(k - 2\pi n/a), \quad (36)$$

a Eq. (35) se torna

$$C(k) = - \frac{(2mA/\hbar^2) f(k)}{k^2 - (2m\epsilon/\hbar^2)}. \quad (37)$$

Como o somatório (36) se estende a todos os coeficientes  $C$ , temos, para qualquer valor de  $n$ ,

$$f(k) = f(k - 2\pi n/a). \quad (38)$$

Esta relação nos permite escrever

$$C(k - 2\pi n/a) = - (2mA/\hbar^2) f(k) [(k - 2\pi n/a)^2 - (2m\epsilon/\hbar^2)]^{-1}. \quad (39)$$

Somando ambos os membros para todos os valores de  $n$ , obtemos, usando a Eq. (36) e dividindo ambos os membros por  $f(k)$ :

$$(\hbar^2/2mA) = - \sum_n [(k - 2\pi n/a)^2 - (2m\epsilon/\hbar^2)]^{-1}. \quad (40)$$

Este somatório pode ser executado com o auxílio da relação trigonométrica

$$\cot x = \sum_n \frac{1}{n\pi + x}. \quad (41)$$

Depois de manipulações trigonométricas em que usamos expressões para a diferença entre duas co-tangentes e o produto de dois senos, o somatório (40) se torna

$$\frac{a^2 \sin Ka}{4Ka(\cos ka - \cos Ka)}, \quad (42)$$

onde  $K^2 = 2m\epsilon/\hbar^2$ , como na Eq. (13).

A Eq. (40) assume, portanto, a forma

$$(mAa^2/2\hbar^2)(Ka)^{-1} \sin Ka + \cos Ka = \cos ka, \quad (43)$$

que concorda com o resultado do modelo de Kronig-Penney, Eq. (21b), para  $P = mAa^2/2\hbar^2$ .

### Aproximação da Rede Vazia

Na prática, as estruturas de bandas são em geral mostradas em gráficos da energia em função do vetor de onda para a primeira zona de Brillouin. Quando são obtidos vetores de onda fora da primeira zona, eles são transferidos para a primeira zona, por subtração de um vetor de onda apropriado da rede recíproca. Esta translação é sempre possível. A operação é útil para a visualização do problema.

Quando as energias das bandas podem ser aproximadas com precisão razoável pelas energias do elétron livre,  $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$ , é aconselhável iniciar o cálculo transferindo as energias do elétron livre para a primeira zona de Brillouin. Não é difícil fazer isso, depois que se pega o jeito. Procuramos um valor de  $G$  tal que um valor de  $k'$  na primeira zona satisfaça a relação

$$\mathbf{k}' + \mathbf{G} = \mathbf{k},$$

onde  $\mathbf{k}$  não tem nenhuma restrição e é o verdadeiro valor do vetor de onda do elétron na rede vazia. (Depois que a onda plana é modulada pela rede, não existe mais um vetor de onda "verdadeiro" para o estado  $\psi$ .)

Ignorando a plica de  $\mathbf{k}'$  depois de realizar a translação, a energia do elétron livre assume a forma

$$\begin{aligned}\epsilon(k_x, k_y, k_z) &= (\hbar^2/2m)(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \\ &= (\hbar^2/2m)[(k_x + G_x)^2 + (k_y + G_y)^2 + (k_z + G_z)^2]\end{aligned}$$

onde  $\mathbf{k}$  está na primeira zona de Brillouin e  $\mathbf{G}$  se estende a todos os pontos necessários da rede recíproca.

Consideremos, por exemplo, as primeiras bandas de energia de uma rede cúbica simples. Suponha que estamos interessados em plotar a energia em função de  $\mathbf{k}$  na direção [100]. Por conveniência, escolhemos unidades tais que  $\hbar^2/2m = 1$ . A tabela a seguir mostra as primeiras 19 bandas nesta aproximação da rede vazia, com as respectivas energias  $\epsilon(000)$  em  $\mathbf{k} = 0$  e  $\epsilon(k, 00)$  ao longo ao eixo  $k_x$  na primeira zona de Brillouin.

Banda	$Ga/2\pi$	$\epsilon(000)$	$\epsilon(k, 00)$
1	000	0	$k_x^2$
2,3	100, 100	$(2\pi/a)^2$	$(k_x \pm 2\pi/a)^2$
4,5,6,7	010, 010, 001, 001	$(2\pi/a)^2$	$k_x^2 + (2\pi/a)^2$
8,9,10,11	110, 101, 110, 101	$2(2\pi/a)^2$	$(k_x + 2\pi/a)^2 + (2\pi/a)^2$
12,13,14,15	110, 101, 110, 101	$2(2\pi/a)^2$	$(k_x - 2\pi/a)^2 + (2\pi/a)^2$
16,17,18,19	011, 011, 011, 011	$2(2\pi/a)^2$	$k_x^2 + 2(2\pi/a)^2$

As primeiras 15 bandas estão plotadas na Fig. 8. Um bom exercício é plotar as mesmas bandas para  $\mathbf{k}$  paralelo à direção [111] do espaço recíproco.

### Solução Aproximada Perto do Limite de uma Zona

Vamos supor agora que as componentes de Fourier  $U_G$  da energia potencial sejam pequenas em comparação com a energia cinética do elétron livre no limite da zona. Vamos considerar primeiro um vetor de onda exatamente no limite da zona,  $\frac{1}{2}G$ , ou seja,  $\pi/a$ . Nesse caso,

$$k^2 = (\tfrac{1}{2}G)^2; \quad (k - G)^2 = (\tfrac{1}{2}G - G)^2 = (\tfrac{1}{2}G)^2,$$

e, portanto, no limite da zona, as energias cinéticas das duas ondas componentes,  $k = \frac{1}{2}G$  e  $k = -\frac{1}{2}G$ , são iguais.

Se  $C(\frac{1}{2}G)$  é um coeficiente importante do orbital (29),  $C(-\frac{1}{2}G)$  também é um coeficiente importante. Podemos chegar ao mesmo resultado examinando as Eqs. (5). Conservamos na equação central apenas as equações que contêm simultaneamente os coeficientes  $C(\frac{1}{2}G)$  e  $C(-\frac{1}{2}G)$  e desprezamos todos os outros coeficientes.

Uma das equações de (31) se torna, com  $k = \frac{1}{2}G$  e  $\lambda = \hbar^2(\frac{1}{2}G)^2/2m$ ,

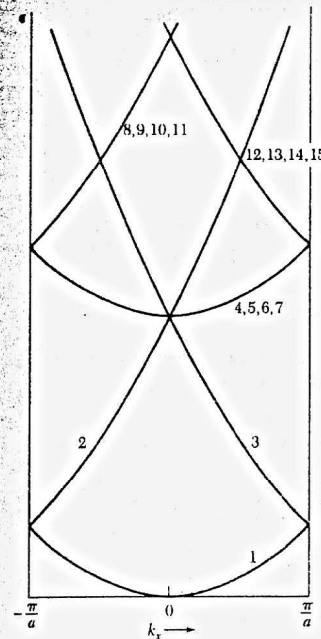
$$(\lambda - \epsilon)C(\tfrac{1}{2}G) + UC(-\tfrac{1}{2}G) = 0. \quad (44)$$

Outra equação de (31) se torna, com  $k = \frac{1}{2}G$ ,

$$(\lambda - \epsilon)C(-\tfrac{1}{2}G) + UC(\tfrac{1}{2}G) = 0. \quad (45)$$

Para que estas duas equações possuam soluções não triviais para os coeficientes, é preciso que a energia  $\epsilon$  satisfaça a equação

$$\begin{vmatrix} \lambda - \epsilon & U \\ U & \lambda - \epsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (46)$$



**Figura 8** Primeiras bandas de energia da rede vazia, transpostas para a primeira zona de Brillouin e plotadas em função de  $(k, 00)$ . A energia do elétron livre é  $\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2/2m$ , onde os valores de  $\mathbf{G}$  aparecem na segunda coluna da tabela.

donde

$$(\lambda - \epsilon)^2 = U^2; \quad \epsilon = \lambda \pm U = \frac{\hbar^2}{2m}(\tfrac{1}{2}G)^2 \pm U \quad (47)$$

Existem, portanto, duas soluções para a energia, uma menor que a energia cinética do elétron livre e outra maior. Isto significa que a energia potencial  $2U \cos Gx$  deu origem a uma zona proibida no limite da zona, cuja largura é  $2U$ .

A razão entre os dois coeficientes pode ser obtida a partir da Eq. (44) ou da Eq. (45):

$$\frac{C(-\frac{1}{2}G)}{C(\frac{1}{2}G)} = \frac{\epsilon - \lambda}{U} = \pm 1, \quad (48)$$

onde foi usada também a Eq. (47). Assim, a expansão em série de Fourier de  $\psi(x)$  no limite da zona tem duas soluções,

$$\psi(x) = \exp(iGx/2) \pm \exp(-iGx/2).$$

Estes orbitais são idênticos a (5).

Uma das soluções corresponde à função de onda na extremidade inferior da banda proibida; a outra corresponde à função de onda na extremidade superior. A solução de menor energia pode ser a de sinal positivo ou a de sinal negativo, dependendo do sinal de  $U$ .

Vamos agora determinar quais são os orbitais com vetor de onda  $\mathbf{k}$  nas proximidades do limite da zona  $\frac{1}{2}G$ . Usamos a mesma aproximação de dois componentes, agora com uma função de onda da forma

$$\psi(x) = C(k) e^{ikx} + C(k - G) e^{i(k-G)x}. \quad (49)$$

De acordo com a equação central (31), devemos resolver o sistema de equações

$$(\lambda_k - \epsilon)C(k) + UC(k - G) = 0;$$

$$(\lambda_{k-G} - \epsilon)C(k - G) + UC(k) = 0,$$

com  $\lambda_k$  definido como  $\hbar^2 k^2 / 2m$ . Para que estas equações tenham solução, é preciso que a energia  $\epsilon$  satisfaça a equação

$$\begin{vmatrix} \lambda_k - \epsilon & U \\ U & \lambda_{k-G} - \epsilon \end{vmatrix} = 0,$$

e, portanto,  $\epsilon^2 - \epsilon(\lambda_{k-G} + \lambda_k) + \lambda_{k-G}\lambda_k - U^2 = 0$ .

Esta equação tem duas raízes:

$$\epsilon = \frac{1}{2}(\lambda_{k-G} + \lambda_k) \pm [\frac{1}{4}(\lambda_{k-G} - \lambda_k)^2 + U^2]^{1/2}, \quad (50)$$

e cada raiz descreve uma banda de energia, como se pode ver na Fig. 9. É conveniente expandir a energia em termos de uma grandeza  $\tilde{K} \equiv k - \frac{1}{2}G$  que mede a diferença entre  $k$  e o limite da zona:

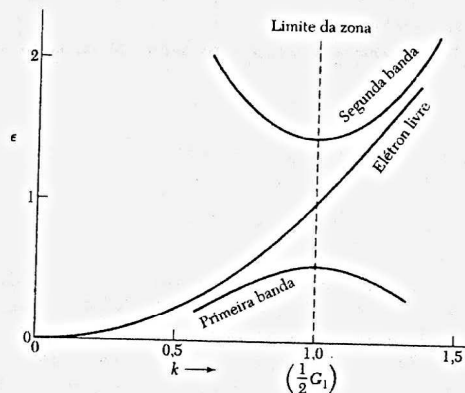
$$\begin{aligned} \epsilon_R &= (\hbar^2/2m)(\frac{1}{4}G^2 + \tilde{K}^2) \pm [4\lambda(\hbar^2\tilde{K}^2/2m) + U^2]^{1/2} \\ &\approx (\hbar^2/2m)(\frac{1}{4}G^2 + \tilde{K}^2) \pm U[1 + 2(\lambda/U^2)(\hbar^2\tilde{K}^2/2m)], \end{aligned} \quad (51)$$

na região  $\hbar^2 G \tilde{K} / 2m \ll |U|$ , onde  $\lambda = \hbar^2 (\frac{1}{2}G)^2 / 2m$ .

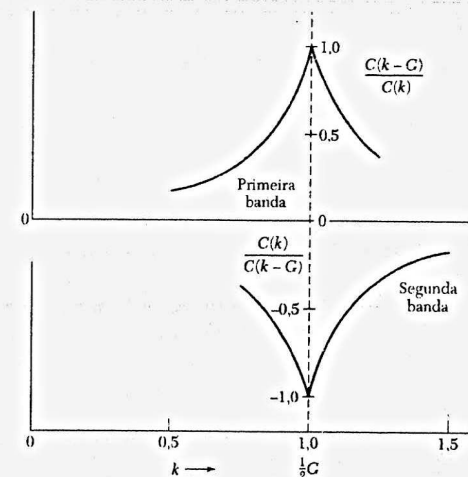
Escrevendo as duas raízes da Eq. (47) como  $\epsilon(\pm)$ , podemos escrever a Eq. (51) na forma

$$\epsilon_{\tilde{K}}(\pm) = \epsilon(\pm) + \frac{\hbar^2 \tilde{K}^2}{2m} \left( 1 \pm \frac{2\lambda}{U} \right). \quad (52)$$

Estas são as duas soluções para a energia quando o vetor de onda está muito próximo no limite da zona,  $\frac{1}{2}G$ . Observe que a energia varia com o quadrado do vetor de onda  $\tilde{K}$ . No caso de  $U$  negativa, a solução  $\epsilon(-)$  corresponde à banda de maior energia e  $\epsilon(+)$  à banda de menor energia. Os dois coeficientes  $C$  estão plotados na Fig. 10.



**Figura 9** Soluções da Eq. (50) em uma região próxima do limite da primeira zona de Brillouin. As unidades são tais que  $U = -0,45$ ,  $G = 2$  e  $\hbar^2/m = 1$ . A curva para elétrons livres também é mostrada para fins de comparação. A largura da banda proibida é 0,90. Para esta ilustração foi escolhido deliberadamente um valor elevado de  $U$ , grande demais para que a aproximação de dois termos seja precisa.



**Figura 10** Razão entre os coeficientes de  $\psi(x) = C(k) \exp(ikx) + C(k - G) \exp[i(k - G)x]$ , calculada perto do limite da primeira zona de Brillouin. Uma componente domina quando nos afastamos do limite da zona.

## NÚMERO DE ORBITAIS EM UMA BANDA

Considere um cristal formado por um número par  $N$  de células primitivas de constante de rede  $a$ . Para contar o número de estados, aplicamos condições de contorno periódicas às funções de onda. Os valores permitidos do vetor de onda  $k$  dos elétrons na primeira zona de Brillouin são dados pela Eq. (2):

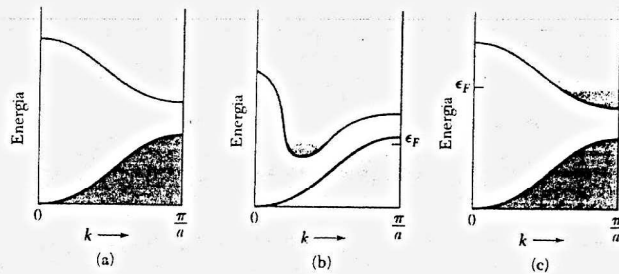
$$k = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \pm \frac{N\pi}{L}. \quad (53)$$

Truncamos a série em  $N\pi/L = \pi/a$ , pois este é o limite da zona. O ponto  $-N\pi/L = -\pi/a$  não é contado como ponto independente, porque a diferença entre este ponto e o ponto  $\pi/a$  é igual a um vetor da rede recíproca. O número de pontos é exatamente igual a  $N$ , o número de células primitivas.

**Cada célula primitiva contribui com um valor independente de  $k$  para cada banda de energia.** Este resultado também é válido para três dimensões. Levando em conta o fato de que existem duas orientações possíveis para o spin do elétron, podemos dizer que **existem  $2N$  orbitais independentes em cada banda de energia.** Se existe um átomo monovalente por célula primitiva, as bandas ficam cheias até a metade. Se existe um átomo divalente por célula primitiva, as bandas ficam totalmente cheias. As bandas também ficam totalmente cheias se existirem dois átomos monovalentes por célula primitiva.

## Metais e Isolantes

Se os elétrons de valência completarem exatamente uma ou mais bandas, deixando as outras vazias, o cristal será um isolante. Um campo elétrico externo não pode produzir uma corrente elétrica em um isolante. (Estamos supondo que o campo elétrico não seja suficientemente intenso para modificar a estrutura eletrônica.) Se uma banda totalmente preenchida está separada da banda seguinte por uma banda proibida, não existe nenhuma forma de aumentar ligei-



**Figura 11** Estados ocupados e estrutura de bandas (a) em um isolante; (b) em um metal ou semimetal com superposição de bandas; (c) em um metal com uma banda incompleta. Em (b), a superposição não precisa acontecer entre bandas com a mesma orientação no espaço recíproco. Quando a superposição é pequena, em vez de metal temos um semimetal.

ramente o momento dos elétrons; assim, nada muda quando um campo elétrico é aplicado. A situação é muito diferente no modelo do elétron livre, em que o valor de  $k$  aumenta linearmente com o campo aplicado (Capítulo 6).

Um cristal pode ser um isolante apenas se o número de elétrons de valência por célula primitiva do cristal for um número par. (A não ser que haja uma contribuição de elétrons das camadas internas, que não podem ser tratados pela teoria das bandas.) Se um cristal possui um número par de elétrons de valência por célula primitiva, é preciso verificar se as bandas possuem energias em comum. Se as bandas possuem energias em comum, em vez de termos uma banda cheia e outra vazia, o que nos daria um isolante, teremos duas bandas parcialmente cheias, o que nos dará um metal (Fig. 11).

Os metais alcalinos e os metais nobres possuem um elétron de valência por célula primitiva e, portanto, são metais. Os metais alcalino-terrosos possuem dois elétrons de valência por célula primitiva. Poderiam ser isolantes, mas as bandas possuem energias em comum, o que os faz se comportarem como metais; entretanto, suas características metálicas não são tão acentuadas quanto as dos metais nobres e alcalinos. O diamante, o silício e o germânio possuem dois átomos tetravalentes por célula primitiva e, portanto, existem oito elétrons de valência por célula primitiva; como as bandas não possuem energias em comum, os cristais puros dos três elementos são isolantes na temperatura do zero absoluto.

## RESUMO

- As soluções da equação de onda em uma rede periódica são funções de Bloch da forma  $\psi_k(r) = e^{ikr} u_k(r)$ , onde  $u_k(r)$  tem a periodicidade da rede.
- Existem energias para as quais não existem soluções para a equação de onda em termos de funções de Bloch (veja o Problema 5). Estas faixas formam bandas proibidas nas quais as funções de onda são amortecidas e os valores de  $k$  são complexos, como mostra a Fig. 12. São estas bandas proibidas que explicam a existência dos isolantes.
- As bandas de energia muitas vezes podem ser representadas aproximadamente por uma ou duas ondas planas. Assim, por exemplo,  $\psi_k(x) \approx C(k)e^{ikx} + C(k-G)e^{i(k-G)x}$  perto de  $\frac{1}{2}G$ , um limite de zona.
- O número de orbitais em uma banda é  $2N$ , onde  $N$  é o número de células primitivas da amostra.

## Problemas

- Energia de um elétron livre em uma rede quadrada.** (a) Mostre que no caso de uma rede quadrada simples (bidimensional), a energia cinética de um elétron em um vértice da primeira zona de Brillouin é duas vezes maior do que no ponto médio de uma aresta da zona. (b) Qual é o fator correspondente no caso de uma rede cúbica simples (tridimensional)? (c) Qual é a relação entre o resultado do item (b) e a condutividade dos metais divalentes?
- Energia de um elétron livre na zona reduzida.** Considere as bandas de energia dos elétrons quase livres em uma rede cfc na aproximação da rede vazia, mas na descrição reduzida na qual todos os vetores de onda  $k$  são transferidos para a primeira zona de Brillouin. Faça um esboço, para a direção  $[111]$ , das energias de todas as bandas até seis vezes a menor energia de uma banda no limite da primeira zona de Brillouin, o ponto  $k = (2\pi/a)(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , considerada como a unidade de energia. Este problema mostra que os limites da banda não precisam estar necessariamente no centro de uma zona. Várias degenerações (interseções de bandas) são removidas quando o potencial do cristal é levado em consideração.
- O modelo de Kronig-Penney.** (a) Para um potencial de funções delta e  $P \ll 1$ , determine a energia da banda de menor energia no ponto  $k = 0$ . (b) Determine, para o mesmo potencial, a largura da banda proibida no ponto  $k = \pi/a$ .
- Energia potencial da estrutura do diamante.** (a) Mostre que para a estrutura do diamante a componente de Fourier  $U_G$  do potencial cristalino visto por um elétron é igual a zero para  $G = 2A$ , onde  $A$  é um vetor de base da célula cúbica convencional da rede recíproca. (b) Mostre que na aproximação de primeira ordem das soluções da equação de onda em uma rede periódica, a banda proibida desaparece no plano do limite da zona perpendicular à extremidade do vetor  $A$ .
- Vetores de onda complexos na banda proibida.** Determine uma expressão para a parte imaginária do vetor de onda na zona proibida que existe no limite da primeira zona de Brillouin, usando a aproximação que levou à Eq. (46). Obtenha o valor de  $\text{Im}(k)$  no centro da banda proibida. O resultado, para pequenos valores de  $\text{Im}(k)$ , é

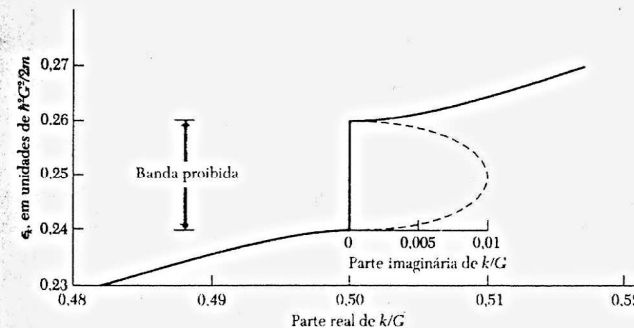
$$(\hbar^2/2m)[\text{Im}(k)]^2 \approx 2mU^2/\hbar^2G^2.$$

Esta função, que está plotada na Fig. 12, é importante para a teoria do tunelamento de Zener de uma banda para outra na presença de um campo elétrico intenso.

- Rede quadrada.** Considere uma rede quadrada bidimensional com um potencial cristalino da forma

$$U(x,y) = -4U \cos(2\pi x/a) \cos(2\pi y/a).$$

Use a equação central para determinar a largura aproximada da banda proibida no vértice  $(\pi/a, \pi/a)$  da zona de Brillouin. É suficiente resolver uma equação que envolve um determinante  $2 \times 2$ .



**Figura 12** No interior da banda proibida existem soluções da equação de onda com valores complexos do vetor de onda. No limite da primeira zona de Brillouin, a parte real do vetor de onda é  $\frac{1}{2}G$ . A parte imaginária de  $k$  está plotada na aproximação de duas ondas planas, para  $U = 0,01\hbar^2G^2/2m$ . Em um cristal infinito, o vetor de onda deve ser real, caso contrário, a amplitude da função de onda aumentaria sem limite; em uma superfície ou em uma junção, porém, podem existir soluções com um vetor de onda complexo.

\*Este problema é relativamente difícil.



## *Materiais Semicondutores*

### **BANDA PROIBIDA**

### **EQUAÇÕES DE MOVIMENTO**

Demonstração da equação  $\hbar \dot{\mathbf{k}} = \mathbf{F}$

Buracos

Massa efetiva

Interpretação física da massa efetiva

Massas efetivas dos semicondutores

Silício e germânio

### **SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS**

Mobilidade dos portadores

### **SEMICONDUCTORES DOPADOS**

Doadores

Aceitadores

Ionização térmica de doadores e aceitadores

### **EFEITOS TERMELÉTRICOS**

### **SEMIMETAIS**

### **SUPER-REDES**

Oscilação de Bloch

Tunelamento Zener

### **RESUMO**

### **PROBLEMAS**

1. Órbitas de impurezas
2. Ionização de doadores
3. Efeito Hall com dois tipos de portadores
4. Ressonância de ciclotron para uma superfície elipsoidal
5. Magnetocondutividade com dois tipos de portadores

**NOTA:** A discussão de órbitas de portadores na presença de campos aplicados continua no Capítulo 9.

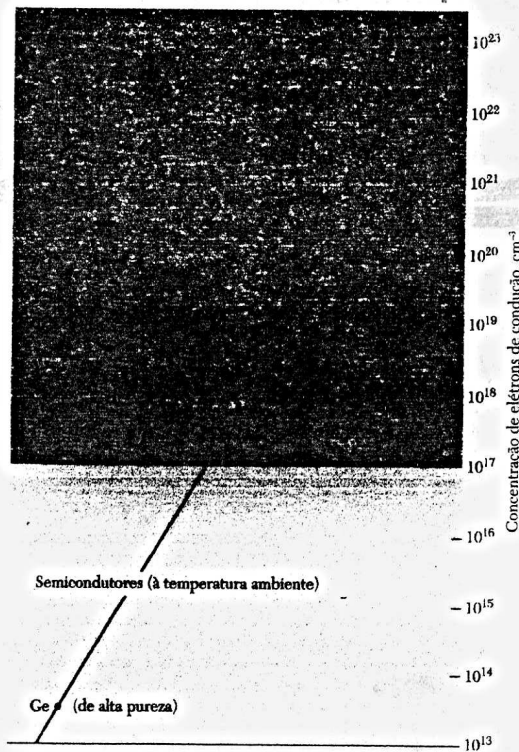


Figura 1 Concentração de elétrons em metais, semimetais e semicondutores. Para altas concentrações de impurezas, os semicondutores têm uma concentração de elétrons semelhante à dos semimetais; para concentrações muito baixas, alguns semicondutores se tornam isolantes.

A Fig. 1 mostra as concentrações de portadores típicas de metais, semimetais e semicondutores. Um material é classificado como semicondutor quando apresenta uma resistividade elétrica à temperatura ambiente na faixa de  $10^{-2}$  a  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ , que varia acentuadamente com a temperatura. No zero absoluto, quase todos os semicondutores puros são isolantes, se definirmos arbitrariamente como isolante um material com uma resistividade maior do que  $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ .

Entre os dispositivos baseados em semicondutores estão os transistores, os comutadores, os diodos, as células fotovoltaicas, os detectores e os termistores. Estes dispositivos podem ser usados como elementos independentes dos circuitos ou como componentes de circuitos integrados. Neste capítulo vamos discutir as propriedades físicas dos materiais semicondutores clássicos, como o silício, o germânio e o arsenieto de gálio.

Vamos começar com algumas definições. Os semicondutores de fórmula química  $AB$ , onde  $A$  é um elemento trivalente e  $B$  é um elemento pentavalente, são chamados de compostos III-V (três-cinco). Este é o caso do antimoneto de índio e do arsenieto de gálio. Quando  $A$  é divalente e  $B$  é hexavalente, o semicondutor é chamado de composto II-VI; é o caso do sulfeto de zinco e do sulfeto de cádmio. O silício e o germânio são às vezes chamados de semicondutores do tipo diamante, porque apresentam uma estrutura química semelhante à do diamante. O diamante, em si, é mais um isolante do que um semicondutor. O SiC, carbeto de silício, é um composto IV-IV.

Os semicondutores de alta pureza apresentam uma condutividade intrínseca, enquanto os semicondutores menos puros apresentam uma condutividade extrínseca associada a impurezas. Na faixa intrínseca de temperaturas, as propriedades elétricas de um semicondutor não dependem das impurezas presentes. A Fig. 2 mostra o diagrama de bandas de energia associado à condutividade intrínseca. A banda de condução está vazia no zero absoluto e está separada da banda de valência, que está completa, por uma banda proibida de largura  $E_g$ .

A largura da banda proibida é a diferença de energia entre o ponto mais baixo da banda de condução e o ponto mais alto da banda de valência. O ponto mais baixo da banda de condução é chamado de **borda da banda de condução**; o ponto mais alto da banda de valência é chamado de **borda da banda de valência**.

Em temperaturas finitas, elétrons são excitados termicamente da banda de valência para a banda de condução (Fig. 3). Tanto os elétrons que passam para a banda de condução como os buracos deixados por estes elétrons na banda de valência contribuem para a condutividade elétrica.

### BANDA PROIBIDA

A condutividade intrínseca e a concentração de portadores intrínsecos dependem de  $E_g/k_B T$ , a razão entre a largura da banda proibida e a energia térmica. Quando esta razão tem um valor

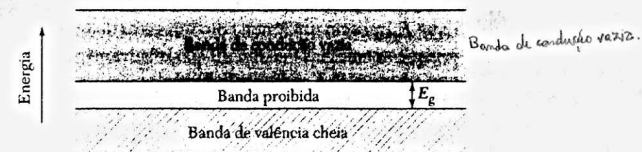
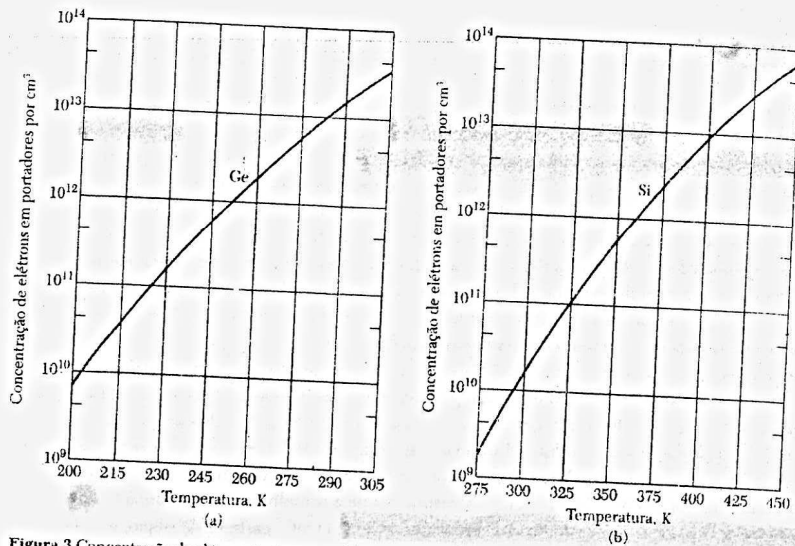


Figura 2 Diagrama de bandas de um semicondutor intrínseco. Em 0 K, a condutividade é nula, porque todos os estados da banda de valência estão ocupados e todos os estados da banda de condução estão vazios. A uma temperatura finita, alguns elétrons são termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução, onde podem contribuir para a corrente elétrica. Portadores gerados desta forma são chamados de "intrínsecos".



**Figura 3** Concentração de elétrons intrínsecos em função da temperatura (a) para o germânio; (b) para o silício. Nos semicondutores intrínsecos, a concentração de buracos é igual à concentração de elétrons. A concentração de portadores intrínsecos a uma determinada temperatura é maior no Ge do que no Si, porque a largura da banda proibida é menor no Ge (0,66 eV) do que no Si (1,11 eV). (Fonte: W.C. Dunlap.)

elevado, a concentração de portadores intrínsecos é pequena e a condutividade é baixa. A Tabela 1 mostra a largura da banda proibida para os semicondutores mais comuns. Em geral, a largura da banda proibida é medida por absorção ótica.

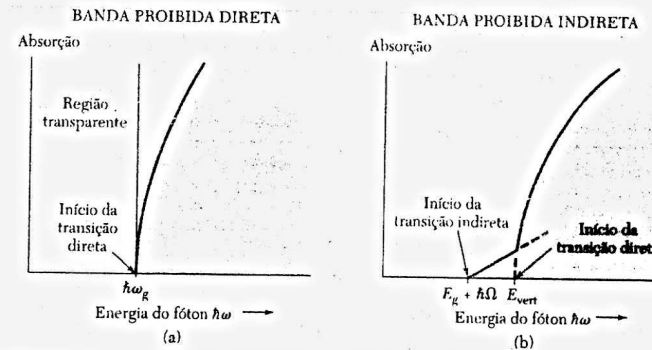
Em um **processo direto de absorção**, o limiar da absorção ótica,  $\omega_g$ , é uma medida da largura da banda proibida  $E_g = \hbar\omega_g$ , como mostram as Figs. 4a e 5a. Um fóton é absorvido pelo cristal e ao mesmo tempo são criados um elétron e um buraco.

Em um **processo indireto de absorção**, representado nas Figs. 4b e 5b, a distância mínima entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução envolve elétrons e buracos separados por um vetor de onda  $\mathbf{k}$ . Nesse caso, uma transição estimulada por um fóton não satisfaz a lei de conservação do momento ( $= \hbar\mathbf{k}$ ), já que o momento do fóton é insignificante na faixa de energias envolvida. Entretanto, se um fônon de vetor de onda  $\mathbf{K}$  e frequência  $\Omega$  é criado no processo, podemos ter

$$\mathbf{k}(\text{fóton}) = \mathbf{k}_e + \mathbf{K} \approx \mathbf{0}; \quad \hbar\omega = E_g + \hbar\Omega,$$

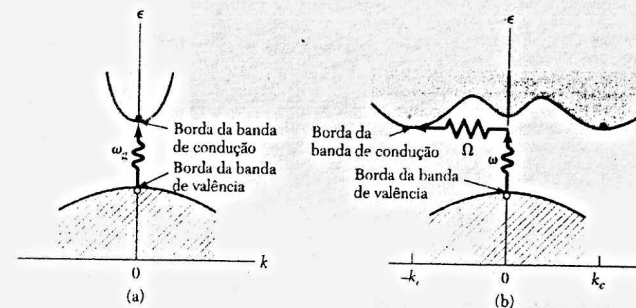
o que satisfaz as leis de conservação do momento e da energia. A energia do fônon,  $\hbar\Omega$ , é em geral muito menor do que  $E_g$ , mesmo um fônon com um vetor de onda relativamente grande é facilmente acessível, porque as energias dos fônons são relativamente pequenas ( $\sim 0,01$  a  $0,03$  eV) em comparação com a largura da banda proibida. Se a temperatura é suficientemente alta para que o fônon necessário já esteja termicamente ativado no cristal, também é possível ocorrer um processo de absorção de fóton no qual o fônon é absorvido.

A largura da banda proibida também pode ser determinada a partir da variação da condutividade ou da concentração de portadores com a temperatura na faixa intrínseca de temperaturas. A concentração de portadores é calculada a partir de medidas da tensão Hall (Capítulo 6), às vezes suplementadas por medidas de condutividade. As medidas de absorção ótica determinam



**Figura 4** Absorção ótica em isolantes puros no zero absoluto. Em (a), a absorção aumenta bruscamente quando a energia dos fótons atinge o valor  $\hbar\omega_g$ , o que indica a existência de uma banda proibida de largura  $E_g = \hbar\omega_g$ . Em (b), a absorção começa a aumentar gradualmente quando a energia dos fótons atinge o valor  $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$ , o que indica a absorção de um fóton com a criação de três partículas: um elétron, um buraco e um fônon de energia  $\hbar\Omega$ . Em (b), a energia  $E_g$  assimila o limiar para a criação de um elétron e um buraco, sem que haja nenhum fônon envolvido. Este tipo de transição é chamado de vertical porque é semelhante à transição direta observada em (a). Estes gráficos não mostram as linhas de absorção, que às vezes são observadas à esquerda do limiar e se devem à criação de um par elétron-buraco chamado éxciton.

se a banda proibida é direta ou indireta. As bordas das bandas no Ge e no Si são ligadas por transições indiretas; as bordas das bandas no InSb e no GaAs são ligadas por uma transição direta (Fig. 6). No caso do  $\alpha\text{Sn}$ , a banda proibida é direta e é exatamente zero; o HgTe e o HgSe são **semimetais** em que a largura da banda proibida é negativa, ou seja, existe uma **superposição** entre as bandas de condução e de valência.



**Figura 5** Em (a), o mínimo da banda de condução e o máximo da banda da valência estão associados ao mesmo valor de  $\mathbf{k}$ . Nesse caso, uma transição ótica pode ser representada como uma linha vertical, sem nenhuma variação de  $\mathbf{k}$ , porque o vetor de onda do fóton absorvido é insignificante. O limiar de frequência  $\omega_g$  para a absorção de fótons determina a largura da banda proibida, já que  $E_g = \hbar\omega_g$ . A transição indireta em (b) envolve um fóton e um fônon, já que o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência estão associados a valores diferentes de  $\mathbf{k}$ . O limiar de energia para o processo indireto representado em (b) é maior do que a largura da banda proibida. Neste caso, o limiar de frequência para a absorção de fótons é  $\omega = E_g/\hbar + \Omega$ , onde  $\Omega$  é a frequência de um fônon de vetor de onda  $\mathbf{K} = -\mathbf{k}_v$ . Em altas temperaturas, já existem muitos fônons presentes no material; se um fônon é absorvido juntamente com um fóton, o limiar de frequência passa a ser  $\omega = E_g/\hbar - \Omega$ . Nota: A figura mostra apenas as transições entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. Podem ocorrer transições entre outros níveis das duas bandas, contanto que o vetor de onda e a energia sejam conservados.

**Tabela 1** Largura da banda proibida em alguns semicondutores  
(i: banda proibida direta; d: banda proibida indireta)

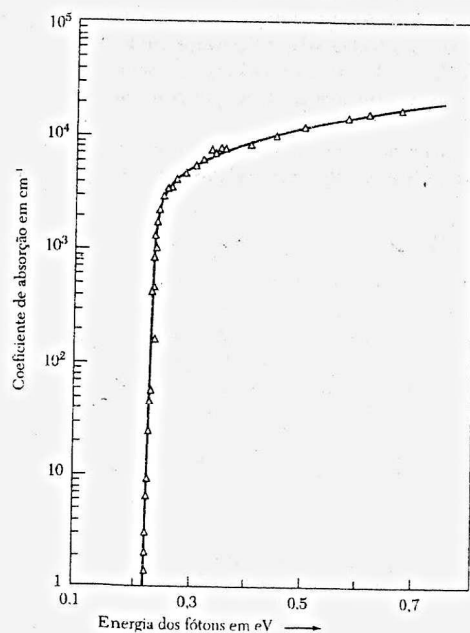
Semicondutor	Tipo	$E_g$ , eV		Semicondutor	Tipo	$E_g$ , eV	
		0 K	300 K			0 K	300 K
Diamante	i	5,4		SiC(hex)	i	3,0	—
Si	i	1,17	1,11	Te	d	0,33	—
Ge	i	0,744	0,66	HgTe*	d	-0,30	
$\alpha$ Sn	d	0,00	0,00	PbS	d	0,286	0,34-0,37
InSb	d	0,23	0,17	PbSe	i	0,165	0,27
InAs	d	0,43	0,36	PbTe	i	0,190	0,29
InP	d	1,42	1,27	CdS	d	2,582	2,42
GaP	i	2,32	2,25	CdSe	d	1,840	1,74
GaAs	d	1,52	1,43	CdTe	d	1,607	1,44
GaSb	d	0,81	0,68	SnTe	d	0,3	0,18
AlSb	i	1,65	1,6	Cu <sub>2</sub> O	d	2,172	—

\*O HgTe é um semimetal; as bandas se sobrepõem e  $E_g$  é negativa.

### EQUAÇÕES DE MOVIMENTO

Vamos agora determinar a equação de movimento de um elétron em uma banda de energia. Considere o movimento de um pacote de ondas na presença de um campo elétrico. Suponha que o pacote de ondas seja composto por funções de onda no entorno de um certo vetor de onda  $k$ . Por definição, a velocidade de grupo é dada por  $v_g = d\omega/dk$ . De acordo com a teoria quântica, a frequência associada a uma função de onda de energia  $\epsilon$  é  $\omega = \epsilon/\hbar$  e, portanto,

$$v_g = \hbar^{-1} d\epsilon/dk \quad \text{ou} \quad v = \hbar^{-1} \nabla_k \epsilon(k) \quad (1)$$



**Figura 6** Absorção ótica em antimoneto de índio (InSb) de alta pureza. A transição é direta, já que as bordas da banda de condução e de valência estão no centro da zona de Brillouin,  $k = 0$ . Observe o aumento abrupto do coeficiente de absorção ao ser atingido o limiar. (Fonte: G.W. Gobeli e H.Y. Fan.)

Os efeitos do cristal sobre o movimento dos elétrons estão contidos na relação de dispersão

$\epsilon(k)$ . O trabalho  $\delta\epsilon$  realizado sobre o elétron pelo campo elétrico  $E$  no intervalo de tempo  $\delta t$  é

$$\delta\epsilon = -eEv_g \delta t \quad (2)$$

Observamos que

$$\delta\epsilon = (d\epsilon/dk)\delta k = \hbar v_g \delta k \quad (3)$$

de acordo com (1). Comparando (2) com (3), temos

$$\delta k = -(eE/\hbar)\delta t \quad (4)$$

e, portanto,  $\hbar dk/dt = -eE$ .

Podemos escrever (4) em termos da força externa  $F$  como

$$\hbar \frac{dk}{dt} = F \quad (5)$$

Esta é uma relação importante: em um cristal,  $\hbar dk/dt$  é igual à força externa exercida sobre o elétron. No espaço livre,  $d(mv)/dt$  é igual à força. Isto não representa uma violação da segunda lei de Newton: em um cristal, o elétron está sujeito a forças externas e também a forças associadas à rede cristalina.

No caso mais geral, a força que aparece no segundo membro da Eq. (5) é a soma da força associada ao campo elétrico e da força de Lorentz exercida por um campo magnético sobre o elétron, contando que o campo magnético não seja suficientemente intenso para perturbar as bandas de energia. A equação de movimento de um elétron de velocidade de grupo  $v$  em um campo magnético constante  $B$  é dada por

$$\text{(CGS)} \quad \hbar \frac{dk}{dt} = -\frac{e}{c} v \times B; \quad \text{(SI)} \quad \hbar \frac{dk}{dt} = -ev \times B \quad (6)$$

onde o lado direito das equações é a força de Lorentz. Como a velocidade de grupo é dada por  $v = \hbar^{-1} \text{grad}_k \epsilon$ , a taxa de variação do vetor de onda é

$$\text{(CGS)} \quad \frac{dk}{dt} = -\frac{e}{\hbar^2 c} \nabla_k \epsilon \times B; \quad \text{(SI)} \quad \frac{dk}{dt} = -\frac{e}{\hbar^2} \nabla_k \epsilon \times B \quad (7)$$

onde agora os dois lados da equação se referem a coordenadas no espaço recíproco.

O produto vetorial da Eq. (7) mostra que na presença de um campo magnético um elétron se move no espaço recíproco em uma direção perpendicular à direção do gradiente da energia  $\epsilon$ . Isto significa que o elétron se move em uma superfície de energia constante. O valor de projeção  $k_{\parallel}$  de  $k$  em  $B$  é constante durante o movimento. O movimento no espaço recíproco ocorre em um plano normal à direção de  $B$  e a órbita é definida pela interseção deste plano com uma superfície de energia constante.

### Demonstração da Equação $\hbar \dot{k} = F$

Considere a autofunção de Bloch  $\psi_k$  associada ao autovalor de energia  $\epsilon_k$  e ao vetor de onda  $k$ :

$$\psi_k = \sum_G C(k+G) \exp[i(k+G) \cdot r] \quad (8)$$

O valor esperado do momento de um elétron com vetor de onda  $k$  é

$$\bar{p}_{el} = \langle k | -i\hbar \nabla | k \rangle = \sum_G \hbar(k+G) |C(k+G)|^2 = \hbar(k + \sum_G G |C(k+G)|^2) \quad (9)$$



onde usamos o fato de que  $\sum |C(\mathbf{k} + \mathbf{G})|^2 = 1$ .

Vamos analisar a transferência de momento entre o elétron e a rede, quando o estado do elétron muda para  $\mathbf{k} + \Delta\mathbf{k}$  pela aplicação de uma força externa. Supomos que se trata de um cristal isolante eletrostaticamente neutro, exceto pela presença de um elétron no estado  $\mathbf{k}$  de uma banda que não contém nenhum outro elétron.

Suponhamos que uma força externa de baixa intensidade seja aplicada durante um intervalo de tempo tal que o impulso fornecido ao cristal como um todo seja  $\mathbf{J} = \int \mathbf{F} dt$ . Se o elétron de condução fosse livre ( $m^* = m$ ), o momento total fornecido ao cristal seria igual à variação de momento do elétron de condução:

$$\mathbf{J} = \Delta\mathbf{p}_{\text{tot}} = \Delta\mathbf{p}_{\text{el}} = \hbar\Delta\mathbf{k} \quad (10)$$

O cristal neutro não está sujeito a nenhuma interação com o campo elétrico, seja diretamente, seja indiretamente, através do elétron livre.

Se o elétron de condução interage com o potencial periódico da rede cristalina, devemos ter

$$\mathbf{J} = \Delta\mathbf{p}_{\text{tot}} = \Delta\mathbf{p}_{\text{red}} + \Delta\mathbf{p}_{\text{el}} \quad (11)$$

De acordo com a Eq. (9), temos:

$$\Delta\mathbf{p}_{\text{el}} = \hbar\Delta\mathbf{k} + \sum_{\mathbf{G}} \hbar\mathbf{G} [(\nabla_{\mathbf{k}} |C(\mathbf{k} + \mathbf{G})|^2) \cdot \Delta\mathbf{k}] \quad (12)$$

A variação  $\Delta\mathbf{p}_{\text{el}}$  do momento da rede em consequência da mudança de estado do elétron pode ser determinada a partir de um raciocínio elementar. Um elétron refletido pela rede transfere momento para a rede. De acordo com a lei de conservação do momento, se uma onda plana de momento  $\hbar\mathbf{k}$  é refletida com momento  $\hbar(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ , a rede adquire um momento  $-\hbar\mathbf{G}$ . O momento transferido para a rede quando o estado  $\psi_{\mathbf{k}}$  passa para  $\psi_{\mathbf{k}+\Delta\mathbf{k}}$  é

$$\Delta\mathbf{p}_{\text{red}} = -\hbar \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{G} [(\nabla_{\mathbf{k}} |C(\mathbf{k} + \mathbf{G})|^2) \cdot \Delta\mathbf{k}] \quad (13)$$

porque a parte

$$\nabla_{\mathbf{k}} |C(\mathbf{k} + \mathbf{G})|^2 \cdot \Delta\mathbf{k} \quad (14)$$

de cada componente do estado inicial é refletida durante a mudança de estado  $\Delta\mathbf{k}$ . A variação total de momento é, portanto,

$$\Delta\mathbf{p}_{\text{el}} + \Delta\mathbf{p}_{\text{red}} = \mathbf{J} = \hbar\Delta\mathbf{k} \quad (15)$$

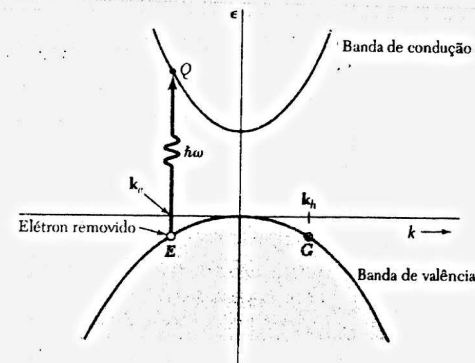
exatamente como no caso de elétrons livres, Eq. (10). Assim, de acordo com a própria definição de  $\mathbf{J}$ , temos:

$$\hbar d\mathbf{k}/dt = \mathbf{F} \quad (16)$$

que foi demonstrada em (5) por um método diferente. Uma demonstração rigorosa de (16) por um método totalmente diferente é apresentada no Apêndice E.

### Buracos

As propriedades de orbitais vazios em uma banda quase completa são importantes para a física dos semicondutores e a eletrônica do estado sólido. Orbitais vazios em uma banda são normalmente chamados de buracos, e sem buracos não haveria transistores. Sob o efeito de campos elétricos e magnéticos, um buraco se comporta como se fosse uma partícula positiva de carga  $+e$ . A razão para que isto ocorra é fornecida em cinco passos nos quadros a seguir.



**Figura 7** A absorção de um fóton de energia  $\hbar\omega$  e vetor de onda insignificante leva um elétron do estado  $E$  na banda de valência para o estado  $Q$  na banda de condução. Se  $\mathbf{k}_e$  era o vetor de onda do elétron no ponto  $E$ , continua a ser o vetor de onda do elétron no ponto  $Q$ . O vetor de onda total da banda de valência após a absorção é  $-\mathbf{k}_e$  e este é o vetor de onda que devemos atribuir ao buraco se quisermos imaginar que a banda de valência foi ocupada por um buraco. Assim,  $\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e$ , o vetor de onda do buraco é igual ao vetor de onda do elétron que permanece no ponto  $G$ . Para o sistema como um todo, o vetor de onda após a absorção do fóton é  $\mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h = 0$  e, portanto, o vetor de onda total não é modificado pela absorção do fóton e criação de um elétron e um buraco.

$$1. \quad \mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e \quad (17)$$

O vetor de onda total dos elétrons em uma banda totalmente cheia é zero:  $\sum \mathbf{k} = 0$ , onde o somatório se estende a todos os estados de uma zona de Brillouin. Este resultado é uma consequência da simetria geométrica da zona de Brillouin: todos os tipos fundamentais de redes cristalinas são simétricos em relação à operação de inversão  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$  aplicada a um ponto qualquer da rede; por este motivo, a zona de Brillouin da rede também é simétrica em relação a inversões. Se a banda está cheia, todos os pares de orbitais  $\mathbf{k}$  e  $-\mathbf{k}$  estão ocupados e, portanto, o vetor de onda total é zero.

Se está faltando um elétron em um orbital de vetor de onda  $\mathbf{k}_e$ , o vetor de onda total do sistema é  $-\mathbf{k}_e$  e é atribuído ao buraco. Este resultado é surpreendente: o elétron está faltando na posição  $\mathbf{k}_e$  e a posição do buraco em geral é indicada graficamente em  $\mathbf{k}_h$ , como na Fig. 7. Entretanto, o verdadeiro vetor de onda  $\mathbf{k}_h$  do buraco é  $-\mathbf{k}_e$ , que é o vetor de onda do ponto  $G$  se o buraco está no ponto  $E$ . É o vetor de onda  $-\mathbf{k}_e$  que entra nas regras de seleção para absorção de fótons.\*

O buraco é uma descrição alternativa de uma banda com um elétron a menos; ou dizemos que o buraco tem um vetor de onda  $-\mathbf{k}_e$  ou que a banda com um elétron faltando tem um vetor de onda total  $-\mathbf{k}_e$ .

$$2. \quad \epsilon_h(\mathbf{k}_h) = -\epsilon_e(\mathbf{k}_e) \quad (18)$$

Neste caso, o zero de energia da banda de valência está no alto da banda. Quanto mais baixo está o elétron que falta, maior a energia do sistema. A energia do buraco tem o sinal oposto ao da energia do elétron que falta, já que é preciso mais trabalho para remover um elétron de um orbital baixo do que de um orbital alto. Assim, se a banda é simétrica,<sup>†</sup>  $\epsilon_e(\mathbf{k}_e) = \epsilon_e(-\mathbf{k}_e) = -\epsilon_h(-\mathbf{k}_e) = -\epsilon_h(\mathbf{k}_h)$ . Construímos na Fig. 8 um diagrama de bandas para representar as propriedades de um buraco. Esta banda de buracos é uma representação útil, porque aparece de cabeça para baixo.

\*É costume usar o índice  $h$  para indicar buracos, porque  $h$  é a inicial de *hole*, que em inglês significa buraco. (N.T.)

†As bandas são sempre simétricas em relação à operação de inversão  $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$  se a interação spin-órbita for desprezada. Mesmo com a interação spin-órbita, as bandas são simétricas se a estrutura do cristal permitir a operação de inversão. Sem um centro de simetria, mas com a interação spin-órbita, as bandas continuam a ser simétricas se comparamos sub-bandas nas quais o spin do elétron tem sentidos inversos:  $\epsilon(\mathbf{k}, \uparrow) = \epsilon(-\mathbf{k}, \downarrow)$ . Veja QTS, Capítulo 9.

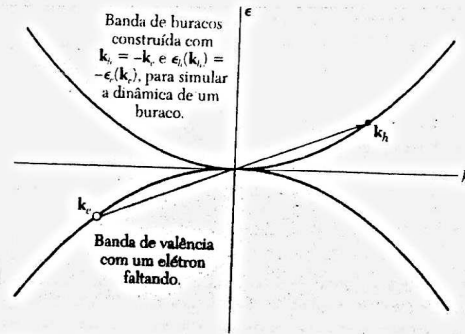


Figura 8 A parte superior da figura mostra a banda de buracos que simula a dinâmica de um buraco, construída pela inversão da banda de valência em relação à origem. O vetor de onda e a energia do buraco são iguais, mas com o sinal oposto ao vetor de onda e à energia do orbital eletrônico vazio na banda de valência. A figura não mostra o destino do elétron removido da banda de valência no ponto  $k_e$ .

$$3. \quad v_h = v_e \quad (19)$$

A velocidade do buraco é igual à velocidade do elétron que falta. De acordo com a Fig. 8,  $\nabla \epsilon_h(k_h) = \nabla \epsilon_e(k_e)$  e, portanto,  $v_h(k_h) = v_e(k_e)$ .

$$4. \quad m_h = -m_e \quad (20)$$

Vamos mostrar mais adiante que a massa efetiva é inversamente proporcional à curvatura  $d^2\epsilon/dk^2$  e que a massa efetiva de um buraco e a massa efetiva de um elétron têm sinais opostos. Perto do topo da banda de valência, a massa efetiva de um elétron é negativa e, portanto, a massa efetiva de um buraco é positiva.

$$5. \quad \hbar \frac{dk_h}{dt} = e(E + \frac{1}{c} v_h \times B) \quad (21)$$

Este resultado pode ser obtido escrevendo a equação de movimento

$$(CGS) \quad \hbar \frac{dk_e}{dt} = -e(E + \frac{1}{c} v_e \times B) \quad (22)$$

para o elétron que está faltando e substituindo  $k_e$  por  $-k_h$  e  $v_e$  por  $v_h$ . A equação de movimento de um buraco é a de uma partícula de carga positiva  $e$ . A carga positiva é coerente com a corrente elétrica transportada pela banda da valência da Fig. 9: a corrente é transportada pelo elétron desemparelhado do orbital G:

$$j = (-e)v(G) = (-e)[-v(E)] = ev(E), \quad (23)$$

que é exatamente a corrente de uma carga positiva no orbital E se movendo com a mesma velocidade no sentido oposto. Esta corrente está representada esquematicamente na Fig. 10.

### Massa Efetiva

Quando observamos a relação entre energia e vetor de onda para elétrons livres,  $\epsilon = (\hbar^2/2m)k^2$ , vemos que é o coeficiente de  $k^2$  que determina a curvatura da função  $\epsilon(k)$ . Invertendo o raciocínio, podemos dizer que a massa do elétron,  $m$ , é determinada pela curvatura da função  $\epsilon(k)$ . No caso de elétrons em cristais, como vimos no Capítulo 7, a função  $\epsilon(k)$  pode apresentar regiões

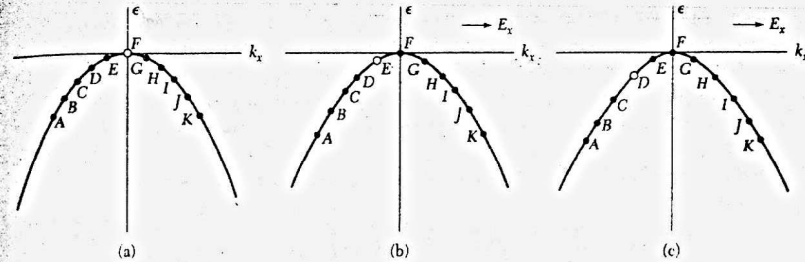


Figura 9 (a) Em  $t = 0$ , todos os estados estão ocupados, a não ser o estado F, na borda da banda. A velocidade  $v_e$  é zero no ponto F porque  $d\epsilon/dk = 0$ . (b) Um campo elétrico  $E_x$  é aplicado no sentido positivo do eixo  $x$ . A força exercida sobre os elétrons é no sentido negativo do eixo  $k$ , e todos os elétrons se movem para a esquerda, o que deixa um buraco no estado E. (c) Depois de mais algum tempo, os elétrons se moveram ainda mais para a esquerda e o buraco está no estado D.

de alta curvatura perto do limite de uma zona de Brillouin. Quando a largura da banda proibida  $E_g$  é pequena em comparação com a energia do elétron livre no limite da zona,  $\lambda$ , a curvatura é acentuada por um fator  $\lambda/E_g$ .

Nos semicondutores, a largura da banda permitida, que é aproximadamente igual à energia do elétron livre, é da ordem de 20 eV, enquanto a largura da banda proibida é da ordem de 0,2 a 2 eV. Assim, o recíproco da massa é multiplicado por um fator de 10 a 100 e a massa efetiva é reduzida por um fator de 0,1 a 0,01 em relação à massa do elétron livre. Estes valores se aplicam apenas à região próxima da banda proibida; quando nos afastamos da banda proibida, a curvatura e a massa tendem aos valores para elétrons livres.

Usando as soluções encontradas no Capítulo 7 (Eq. 7.52) com  $U$  positivo, um elétron próximo da borda inferior da segunda zona de Brillouin tem uma energia e uma massa efetiva, que podem ser escritas na forma

$$\epsilon(K) = \epsilon_c + (\hbar^2/2m_e)K^2; \quad m_e/m = 1/[(2\lambda/U) - 1] \quad (24)$$

onde  $K$  é o vetor de onda medido a partir do limite da zona e  $m_e$  é a massa efetiva do elétron perto da borda da segunda banda. No caso de um elétron próximo do topo da primeira banda, os resultados são

$$\epsilon(K) = \epsilon_v - (\hbar^2/2m_h)K^2; \quad m_h/m = 1/[(2\lambda/U) + 1] \quad (25)$$

A curvatura e, portanto, a massa efetiva são negativas perto do topo da primeira banda, mas introduzimos um sinal negativo na Eq. (25) e ao mesmo tempo substituímos a massa efetiva do elétron,  $m_e$ , pela massa efetiva  $m_h$  do buraco [veja a Eq. (20)].

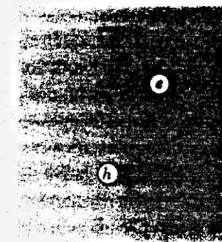


Figura 10 Movimento de elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência sob o efeito de um campo elétrico  $E$ . As velocidades de deriva dos elétrons e dos buracos têm sentidos opostos, mas as correntes elétricas têm o mesmo sentido, o do campo elétrico.

Quando a massa efetiva de um portador é menor do que a massa do elétron livre, isto não significa que a inércia do cristal seja menor ou que a segunda lei de Newton seja violada para o cristal *como um todo*, ions mais portadores de carga. O ponto importante é que um elétron em um potencial periódico é acelerado em relação à rede, na presença de um campo elétrico ou magnético aplicado, como se a massa do elétron fosse igual a uma massa efetiva que será definida a seguir.

Derivando em relação ao tempo a velocidade de grupo, dada pela Eq. (1), obtemos:

$$\frac{dv_g}{dt} = \hbar^{-1} \frac{d^2\epsilon}{dk dt} = \hbar^{-1} \left( \frac{d^2\epsilon}{dk^2} \frac{dk}{dt} \right) \quad (26)$$

De acordo com a Eq. (5),  $dk/dt = F/\hbar$  e, portanto,

$$\frac{dv_g}{dt} = \left( \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\epsilon}{dk^2} \right) F; \quad \text{ou} \quad F = \frac{\hbar^2}{d^2\epsilon/dk^2} \frac{dv_g}{dt} \quad (27)$$

Se identificamos  $\hbar^2/(d^2\epsilon/dk^2)$  como uma massa, a Eq. (27) assume a forma da segunda lei de Newton. Definimos a **massa efetiva**  $m^*$  através da equação

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\epsilon}{dk^2} \quad (28)$$

É fácil generalizar esta definição para levar em conta a existência de superfícies de energia constante anisotrópicas, como as do Si e do Ge. Para isso, basta introduzir as componentes de um tensor que representa o recíproco da massa efetiva, caso em que as Eqs. (27) e (28) se tornam

$$\left( \frac{1}{m^*} \right)_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\epsilon_i}{dk_\mu dk_\nu}; \quad \frac{dv_{g\mu}}{dt} = \left( \frac{1}{m^*} \right)_{\mu\nu} F_\nu \quad (29)$$

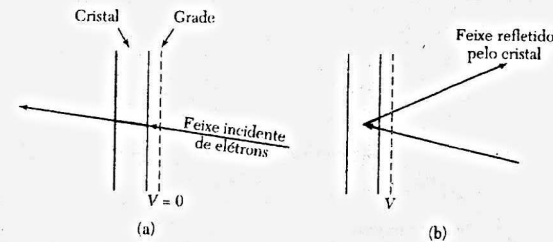
onde os índices  $\mu$  e  $\nu$  podem assumir os valores  $x, y$  e  $z$ .

### Interpretação Física da Massa Efetiva

Como é possível que um elétron de massa  $m$ , ao ser introduzido em um cristal, responda a um campo elétrico ou magnético como se sua massa fosse  $m^*$ ? Para responder a esta pergunta, convém lembrar o processo de reflexão de Bragg de um elétron por uma rede cristalina. Considere a aproximação da interação fraca, discutida no Capítulo 7. Longe do limite de uma zona de Brillouin, o orbital é representado adequadamente por uma onda plana da forma  $\exp(ikx)$ , cujo momento é  $\hbar k$ ; a componente  $\exp[i(k-G)x]$ , cujo momento é  $\hbar(k-G)$ , tem baixa amplitude e aumenta lentamente quando  $k$  aumenta. Nesta região,  $m^* \approx m$ . Um aumento da componente refletida  $\exp[i(k-G)x]$  quando  $k$  aumenta representa um aumento da transferência de momento do elétron para a rede.

Perto do limite de uma zona de Brillouin, a amplitude da componente refletida aumenta; no limite, ela se torna igual à amplitude da componente transmitida e as autofunções passam a ser ondas estacionárias, em vez de ondas progressivas. Nesta situação, o momento de uma das componentes,  $\hbar(-\frac{1}{2}G)$ , cancela o momento da outra componente,  $\hbar(\frac{1}{2}G)$ .

A massa efetiva de um elétron em uma banda de energia pode ser positiva ou negativa: os estados de massa efetiva positiva ocorrem perto da extremidade inferior de uma banda, porque uma massa efetiva positiva significa que a curvatura da banda é positiva (a derivada  $d^2\epsilon/dk^2$  é positiva). Os estados de massa efetiva negativa ocorrem perto do topo de uma banda. Uma massa efetiva negativa significa que quando o elétron passa do estado  $k$  para o estado  $k + \Delta k$ , a transferência de momento do elétron para a rede é maior do que a transferência de momento da força aplicada para o elétron. Embora o campo aplicado faça  $k$  aumentar de  $\Delta k$ , o fato de que



**Figura 11** Explicação da existência de massas efetivas negativas logo abaixo do limite de uma zona de Brillouin. Em (a), a energia do feixe de elétrons incidente em um cristal não é suficiente para que a condição de Bragg seja satisfeita e o feixe atravessa o cristal. A aplicação à grade de uma pequena tensão, como em (b), faz aumentar a energia dos elétrons o suficiente para que a condição de Bragg seja satisfeita, caso em que o feixe é refletido pelo cristal.

com isso o elétron se aproxima da condição de reflexão de Bragg pode produzir uma redução do momento efetivo do elétron; quando isso acontece, a massa efetiva é negativa (Fig. 11).

Na parte inferior da banda seguinte, a amplitude de  $\exp[i(k-G)x]$  volta a ser pequena e  $m^*$  assume um pequeno valor positivo. Neste caso, o aumento da velocidade do elétron em consequência de uma força externa é maior do que o que seria experimentado por um elétron livre. Para compensar a diferença, o recuo sofrido pela rede é menor.

De acordo com a Eq. (28), se a energia de uma banda varia pouco com  $k$ , a massa efetiva pode ser muito grande, ou seja,  $m^*/m \gg 1$  para  $m(d^2\epsilon/dk^2)/\hbar^2 \ll 1$ . A aproximação da ligação forte, discutida no Capítulo 9, é a mais adequada para analisar a formação de bandas estreitas. Quando a superposição das funções de onda associadas a átomos vizinhos é pequena, a banda é estreita e a massa efetiva tem um valor elevado. A superposição das funções de onda é pequena para os elétrons das camadas internas, como, por exemplo, os elétrons 4f das terras raras.

### Massas Efetivas dos Semicondutores

Em muitos semicondutores, foi possível determinar por ressonância de ciclotron as massas efetivas dos portadores perto das bordas das bandas de condução e valência. As medidas de ressonância de ciclotron nos semicondutores são executadas em amostras com baixa concentração de portadores, usando ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de centímetros ou milímetros.

Os portadores de corrente são acelerados em órbitas helicoidais, tendo como eixo a direção de um campo magnético estático. A frequência angular de rotação,  $\omega_c$ , é dada por

$$\text{(CGS)} \quad \omega_c = \frac{eB}{m^*c}, \quad \text{(SI)} \quad \omega_c = \frac{eB}{m^*} \quad (30)$$

onde  $m^*$  é a massa efetiva de ciclotron. A absorção ressonante da energia de um campo elétrico alternado perpendicular ao campo magnético estático (Fig. 12) ocorre quanto a frequência do campo é igual à frequência de ciclotron; elétrons e buracos giram em sentidos opostos.

Considere um experimento no qual  $m^*/m = 0,1$ . Para  $f_c = 24$  GHz, ou  $\omega_c = 1,5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ , temos  $B = 860$  G na ressonância. A largura da curva de ressonância é determinada pelo tempo médio entre colisões,  $\tau$ . Para que seja possível observar claramente uma ressonância, é preciso que  $\omega_c \tau \geq 1$ . Em outras palavras, o livre caminho médio do portador deve ser suficiente para que ele descreva, em média, uma rotação de um radiano sem sofrer colisões. Para atender a este requisito, é preciso usar campos elétricos de alta frequência, campos magnéticos de alta intensidade e amostras de alta pureza em baixas temperaturas.



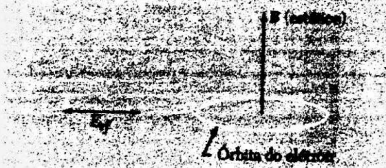


Figura 12 Disposição dos campos em um experimento de ressonância de ciclotron em um semicondutor. O sentido de rotação é diferente para elétrons e buracos.

Em semicondutores de banda proibida direta, com as bordas das bandas no centro da primeira zona de Brillouin, as bandas possuem uma estrutura semelhante à da Fig. 13. A borda da banda de condução é esférica, com massa efetiva  $m_c$ :

$$\epsilon_c = E_g + \hbar^2 k^2 / 2m_c, \quad (31)$$

tomando como referência a borda da banda de valência. Existem normalmente três bandas de valência, com as bandas de buracos pesados  $hh$  e de buracos leves  $lh$  se encontrando no centro e uma banda  $soh$  separada das outras pelo desdobramento spin-órbita  $\Delta$ .\*

$$\begin{aligned} \epsilon_v(hh) &\cong -\hbar^2 k^2 / 2m_{hh}; & \epsilon_v(lh) &\cong -\hbar^2 k^2 / 2m_{lh}; \\ \epsilon_v(soh) &\cong -\Delta - \hbar^2 k^2 / 2m_{soh}. \end{aligned} \quad (32)$$

A Tabela 2 mostra as massas efetivas dos portadores em alguns semicondutores de banda proibida direta. As expressões (32) são apenas aproximadas, já que, mesmo nas proximidades de  $k = 0$ , as bandas de buracos pesados e leves não são esféricas. Esta questão será discutida mais adiante, quando falarmos do Ge e do Si.

A aplicação da teoria das perturbações às bordas das bandas (Problema 9.8) sugere que no caso de uma banda proibida direta, a massa efetiva dos elétrons deve ser aproximadamente

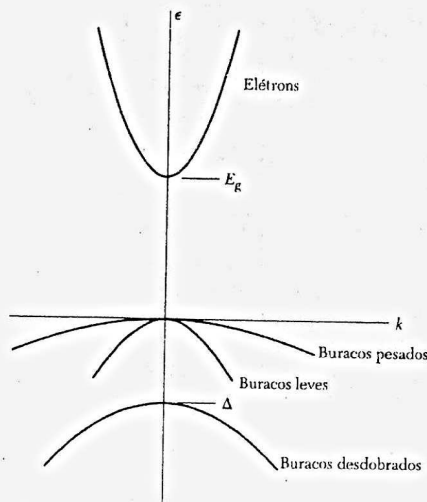


Figura 13 Diagrama simplificado das bandas de energia de um semicondutor de banda proibida direta.

\*As abreviações  $hh$ ,  $lh$  e  $soh$  vêm do inglês *heavy hole*, *light hole* e *split-off hole*, respectivamente. (N.T.)

Tabela 2 Massas efetivas de elétrons e buracos em alguns semicondutores com banda proibida direta

Semicondutor	Elétrons $m_e/m$	Buracos pesados $m_{hh}/m$	Buracos leves $m_{lh}/m$	Buracos desdobrados $m_{soh}/m$	Desdobramento spin-órbita, eV
InSb	0,015	0,39	0,021	(0,11)	0,82
InAs	0,026	0,41	0,025	0,08	0,43
InP	0,073	0,4	(0,078)	(0,15)	0,11
GaSb	0,047	0,3	0,06	(0,14)	0,80
GaAs	0,067	0,5	0,082	0,17	0,34
Cu <sub>2</sub> O	0,99	—	0,58	0,69	0,13

proporcional à largura da banda proibida. Como se pode ver nas Tabelas 1 e 2, os valores de  $m_e/m$  para os semicondutores InSb, InAs e InP são muito semelhantes ( $0,063 \text{ eV}^{-1}$ ,  $0,060 \text{ eV}^{-1}$  e  $0,051 \text{ eV}^{-1}$ , respectivamente), o que confirma esta hipótese.

### Silício e Germânio

A Fig. 14 mostra as bandas de condução e de valência do germânio, obtidas a partir de uma combinação de resultados teóricos e experimentais. Tanto no germânio como no silício, a borda da banda de valência está em  $k = 0$  e resulta dos estados  $p_{3/2}$  e  $p_{1/2}$  dos átomos livres, como mostra a aproximação da ligação forte (Capítulo 9).

No átomo isolado, o nível  $p_{3/2}$  apresenta uma degeneração quádrupla; os quatro estados correspondem a  $m_j = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  e  $\frac{3}{2}$ . O nível  $p_{1/2}$  é duplamente degenerado, com  $m_j = -\frac{1}{2}$  e  $\frac{1}{2}$ . Os estados  $p_{3/2}$  têm maior energia do que os estados  $p_{1/2}$ ; a diferença de energia entre esses estados,  $\Delta$ , é uma medida da interação spin-órbita.

As bordas da banda de valência não são simples. Os buracos nas proximidades da borda da banda são caracterizados por duas massas efetivas, uma grande e uma pequena, ambas associadas a bandas formadas a partir do nível  $p_{3/2}$  do átomo isolado. Existe também uma banda formada a partir do nível  $p_{1/2}$ , desdobrado do nível  $p_{3/2}$  pela interação spin-órbita. As superfícies de energia constante não são esféricas, já que a energia é dada pela função:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = Ak^2 \pm [B^2 k^4 + C^2(k_x^2 k_y^2 + k_x^2 k_z^2 + k_y^2 k_z^2)]^{1/2} \quad (33)$$

A diferença entre as duas massas é dada pelo sinal da Eq. (33). Para a banda desdobrada,  $\epsilon(k) = -\Delta + Ak^2$ . Os resultados experimentais, em unidades de  $\hbar^2/2m$ , são os seguintes:

$$\begin{aligned} \text{Si: } A &= -4,29; & |B| &= 0,68; & |C| &= 4,87; & \Delta &= 0,044 \text{ eV} \\ \text{Ge: } A &= -13,38; & |B| &= 8,48; & |C| &= 13,15; & \Delta &= 0,29 \text{ eV} \end{aligned}$$

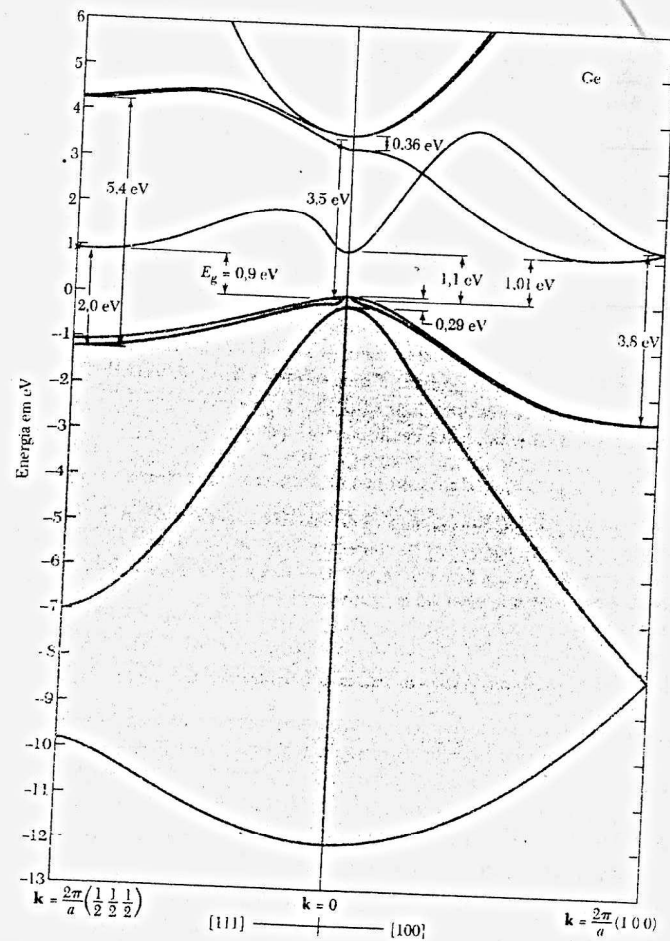
As massas dos buracos leves e pesados no germânio são  $0,043m$  e  $0,34m$ ; no silício,  $0,16m$  e  $0,52m$ ; no diamante,  $0,7m$  e  $2,12m$ .

As bordas da banda de condução no Ge estão nos pontos equivalentes  $L$  da zona de Brillouin (Fig. 15a). Cada borda tem uma superfície de energia elipsoidal orientada ao longo de um eixo cristalino  $\langle 111 \rangle$ , com uma massa longitudinal  $m_l = 1,59m$  e uma massa transversal  $m_t = 0,082m$ . Para um campo magnético estático fazendo um ângulo  $\theta$  com o eixo longitudinal de um dos elipsóides, a massa efetiva de ciclotron  $m_c$  é dada por

$$\frac{1}{m_c^2} = \frac{\cos^2 \theta}{m_l^2} + \frac{\sin^2 \theta}{m_t^2} \quad (34)$$

A Fig. 16 mostra os resultados para o germânio.

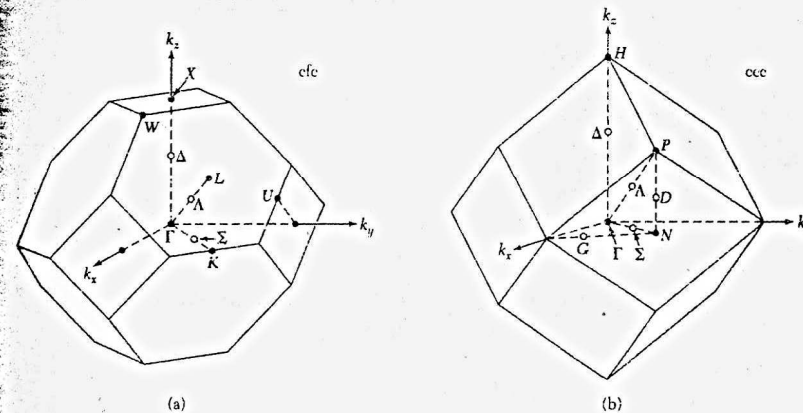




**Figura 14** Diagrama teórico das bandas de energia do germânio, segundo C.Y. Fong. Os aspectos gerais do diagrama estão em boa concordância com os resultados experimentais. O sombreado indica as quatro bandas de valência. O desdobramento da banda de valência é causado pela interação spin-órbita. A banda proibida é indireta. O mínimo da banda de condução estão no ponto  $(2\pi/a)(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . As superfícies de energia constante neste ponto são elipsoidais.

No silício, as bordas da banda de condução são elipsóides orientados ao longo das direções  $\langle 100 \rangle$  da zona de Brillouin, com massas efetivas  $m_x = 0,92m$  e  $m_y = 0,19m$ , como mostra a Fig. 17a. As bordas da banda estão nas direções  $\Delta$  da Fig. 15a, a pequena distância do limite  $X$  da zona de Brillouin.

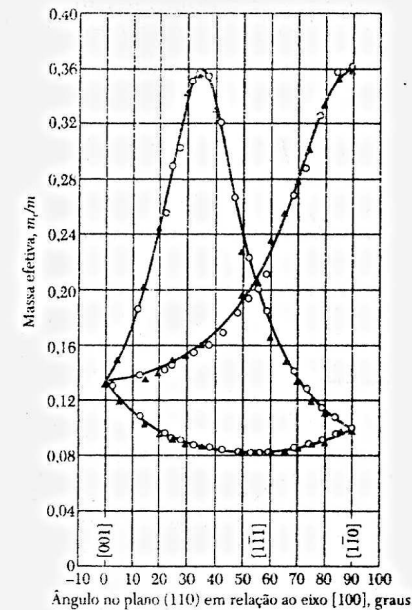
No GaAs, temos  $A = -6,98$ ,  $B = -4,5$ ,  $|C| = 6,2$ ,  $\Delta = 0,341$  eV. As bandas aparecem na Fig. 17b. A banda proibida é direta e os elétrons da banda de condução têm uma massa efetiva isotrópica de  $0,067m$ .



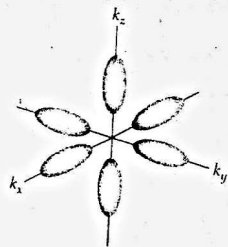
**Figura 15** Pontos e eixos de simetria das zonas de Brillouin das redes cfc e ccc. Os centros das zonas estão indicados pelo símbolo  $\Gamma$ . Em (a), o limite da zona na direção  $(2\pi/a)(100)$  é  $X$  e o limite da zona na direção  $(2\pi/a)(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  é  $L$ . O eixo  $\Delta$  liga os pontos  $\Gamma$  e  $X$ . Em (b), os símbolos correspondentes são  $H$ ,  $P$  e  $\Delta$ .

### SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS

Vamos agora determinar a concentração de portadores intrínsecos em função da temperatura e da largura da banda proibida. O cálculo será realizado supondo que as bordas das bandas têm forma parabólica. Em primeiro lugar, calculamos o número de elétrons excitados para a

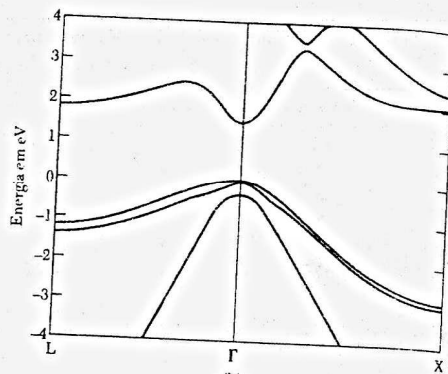


**Figura 16** Massa efetiva de ciclotron de elétrons no germânio a 4 K para campos magnéticos em um plano  $(110)$ . O germânio possui quatro elipsóides de energia constante, orientados ao longo das quatro direções  $[111]$ , mas no plano  $(110)$  dois desses elipsóides são sempre equivalentes. (Fonte: Dresselhaus, Kip e Kittel.)



(a)

Figura 17a Elipsóides de energia constante para os elétrons no silício, desenhados para  $m_e/m_0 = 5$ .



(b)

Figura 17b Estrutura de bandas do GaAs, segundo S.G. Louie.

banda de condução a uma temperatura  $T$  em função do nível de Fermi  $\mu$ . Nas temperaturas de interesse, podemos supor que na banda de condução de um semiconductor  $\epsilon - \mu \gg k_B T$  e, portanto, a função de distribuição de Fermi-Dirac se reduz a

$$f_c \approx \exp[(\mu - \epsilon)/k_B T] \quad (35)$$

Esta é a probabilidade de que um orbital da banda de condução seja ocupado, uma aproximação válida para  $f_c \ll 1$ .

A energia de um elétron na banda de condução é dada por

$$\epsilon_c = E_c + \hbar^2 k^2 / 2m_e \quad (36)$$

onde  $E_c$  é a energia na borda da banda de condução, com na Fig. 18, e  $m_e$  é a massa efetiva do elétron. Assim, de acordo com a Eq. (6.20), a densidade de estados é dada por

$$D_c(\epsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\epsilon - E_c)^{1/2} \quad (37)$$

A concentração de elétrons na banda de condução é dada por

$$n = \int_{E_c}^{\infty} D_c(\epsilon) f_c(\epsilon) d\epsilon = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \exp(\mu/k_B T) \times \int_{E_c}^{\infty} (\epsilon - E_c)^{1/2} \exp(-\epsilon/k_B T) d\epsilon \quad (38)$$

Calculando a integral da Eq. (38), obtemos:

$$n = 2 \left( \frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp[(\mu - E_c)/k_B T] \quad (39)$$

A Eq. (39) fornece o valor de  $n$  em função do nível de Fermi  $\mu$ . Vamos agora calcular a concentração de buracos,  $p$ . A função de distribuição de buracos,  $f_h$ , está relacionada à função de distribuição de elétrons,  $f_c$ , através da equação  $f_h = 1 - f_c$  já que um buraco é a ausência de um elétron. Temos:

$$p = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} \exp[(\mu - E_v)/k_B T]$$

$$f_h = 1 - \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] + 1} = \frac{1}{\exp[(\mu - \epsilon)/k_B T] + 1} \quad (40)$$

contanto que  $\mu - \epsilon \gg k_B T$ .

Se os buracos perto da borda da banda de valência se comportam como partículas de massa efetiva  $m_h$ , a densidade de estados para buracos é dada por

$$D_h(\epsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - \epsilon)^{1/2} \quad (41)$$

onde  $E_v$  é a energia na borda da banda de valência. Nesse caso, temos:

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} D_h(\epsilon) f_h(\epsilon) d\epsilon = 2 \left( \frac{m_h k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp[(E_v - \mu)/k_B T] \quad (42)$$

onde  $p$  é a concentração de buracos na banda de valência.

Multiplicando as expressões de  $n$  e  $p$ , obtemos a seguinte relação, onde  $E_g = E_c - E_v$  é a largura da banda proibida (Fig. 18):

$$np = 4 \left( \frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^3 (m_e m_h)^{3/2} \exp(-E_g/k_B T) \quad (43)$$

Esta expressão é importante, porque não envolve o nível de Fermi  $\mu$ . A 300 K, o valor de  $np$  é  $2,10 \times 10^{19} \text{ cm}^{-6}$  para o Si,  $2,89 \times 10^{25} \text{ cm}^{-6}$  para o Ge e  $6,55 \times 10^{12} \text{ cm}^{-6}$  para o GaAs.

Em nenhum momento supusemos nesta demonstração que o semiconductor fosse intrínseco: o resultado também é válido para semicondutores dopados (veja a próxima seção), em que também existem portadores fornecidos por impurezas. A única suposição foi a de que a distância entre as bordas das duas bandas e o nível de Fermi eram muito maiores do que  $k_B T$ .

Um argumento cinético simples revela por que o produto  $np$  é constante a uma dada temperatura. Suponhamos que as populações de equilíbrio de elétrons e buracos sejam mantidas por uma radiação de corpo negro à temperatura  $T$ . Os fótons desta radiação geram pares elétron-buraco a uma taxa  $A(T)$ , enquanto a taxa da reação de recombinação  $e + h \rightarrow \text{fóton}$  é  $B(T)np$ . Nesse caso,

$$dn/dt = A(T) - B(T)np = dp/dt \quad (44)$$

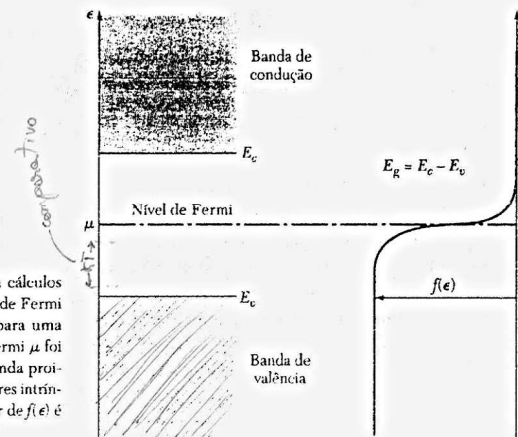


Figura 18 Escala de energias para cálculos estatísticos. A função de distribuição de Fermi  $f(\epsilon)$  foi plotada na mesma escala, para uma temperatura  $k_B T \ll E_g$ . O nível de Fermi  $\mu$  foi representado perto do centro da banda proibida, como acontece nos semicondutores intrínsecos ou fracamente dopados. O valor de  $f(\epsilon)$  é  $\frac{1}{2}$  para  $\epsilon = \mu$ .

Em equilíbrio,  $dn/dt = 0$ ,  $dp/dt = 0$  e, portanto,  $np = A(T)/B(T)$ .

Como o produto das concentrações de elétrons e buracos não depende da concentração de impurezas, a introdução de uma impureza que aumente o valor de  $n$ , digamos, resulta necessariamente em uma diminuição do valor de  $p$ . Este resultado tem importância prática: podemos reduzir a concentração total de portadores  $n + p$  em um cristal impuro, às vezes enormemente, introduzindo uma impureza que produza apenas portadores de um tipo. Este fenômeno é chamado de **compensação**.

Em um semicondutor intrínseco, o número de elétrons é igual ao número de buracos, já que a excitação térmica de um elétron produz um buraco na banda de valência. Assim, de acordo com a Eq. (43), temos, usando o índice  $i$  para representar a concentração intrínseca:

$$n_i = p_i = 2 \left( \frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e m_h)^{3/4} \exp(-E_g/2k_B T). \quad (45)$$

A concentração de portadores intrínsecos varia exponencialmente com  $E_g/2k_B T$ , onde  $E_g$  é a largura da banda proibida. Igualando as Eqs. (39) e (42), podemos obter o valor do nível de Fermi, medido a partir da borda da banda de valência:

$$\exp(2\mu/k_B T) = (m_h/m_e)^{3/2} \exp(E_g/k_B T); \quad (46)$$

$$\mu = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln(m_h/m_e). \quad (47)$$

Se  $m_h = m_e$ ,  $\mu = E_g/2$  e o nível de Fermi está no meio da banda proibida.

### Mobilidade dos Portadores

A mobilidade de um portador é a razão entre o módulo da velocidade de deriva e o campo magnético aplicado:

$$\mu = |v|/E. \quad (48)$$

A mobilidade, por definição, é positiva tanto para elétrons como para buracos, embora as velocidades dos dois tipos de portadores tenham sentidos diferentes para o mesmo campo aplicado. Escrevendo  $\mu_e$  para indicar a mobilidade de elétrons e  $\mu_h$  para indicar a mobilidade de buracos, evitamos a possibilidade de confusão com o símbolo  $\mu$ , usado para indicar o potencial químico e o nível de Fermi.

A condutividade elétrica é a soma das contribuições dos elétrons e buracos:

$$\sigma = (ne\mu_e + pe\mu_h), \quad \text{para intrínsecos} \quad (49)$$

onde  $n$  e  $p$  são as concentrações de elétrons e buracos. Como vimos no Capítulo 6, a velocidade de deriva de uma partícula de carga  $q$  é dada por  $v = q\tau E/m$ ; assim,

$$\mu_e = e\tau_e/m_e; \quad \mu_h = e\tau_h/m_h, \quad (50)$$

onde  $\tau$  é o tempo médio entre colisões.

As mobilidades variam relativamente pouco com a temperatura, segundo uma lei tipo potência; a variação da condutividade de um semicondutor intrínseco com a temperatura é dominada pela variação exponencial  $\exp(-E_g/2k_B T)$  da concentração de portadores, Eq. (45).

A Tabela 3 mostra os valores experimentais da mobilidade de elétrons e buracos em vários semicondutores à temperatura ambiente. A mobilidade em unidades SI é expressa em  $\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  e é  $10^{-4}$  da mobilidade em unidades do CGS. Na maioria das substâncias, estes valores se devem ao espalhamento de portadores por fônons térmicos. A mobilidade dos buracos em geral é menor do que a dos elétrons por causa da existência de bandas degeneradas na borda da banda de valência, o que torna possível a existência de processos de espalhamento entre bandas que reduzem a mobilidade dos portadores.

Se  $T$  é o tempo médio entre colisões,  $k_B T$  é menor que a mobilidade em geral, que é dos elétrons por causa de bandas degeneradas.

Tabela 3 Mobilidades dos portadores em alguns semicondutores à temperatura ambiente, em  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$

Semicondutor	Elétrons	Buracos	Semicondutor	Elétrons	Buracos
Diamante	1800	1200	GaAs	8000	300
Si	1350	480	GaSb	5000	1000
Ge	3600	1800	PbS	550	600
InSb	800	450	PbSe	1020	930
InAs	30000	450	PbTe	2500	1000
InP	4500	100	AgCl	50	—
AlAs	280	—	KBr (100 K)	100	—
AlSb	900	400	SiC	100	10–20

Em alguns cristais, particularmente nos cristais iônicos, a mobilidade dos buracos é praticamente nula, e eles só se movem através de saltos termicamente ativados de íon para íon. A causa principal deste "auto-aprisionamento" dos buracos são as distorções da rede cristalina causadas pelo efeito Jahn-Teller nos estados degenerados. A degeneração orbital necessária para que o auto-aprisionamento ocorra é muito mais freqüente no caso dos buracos do que no caso dos elétrons.

Existe uma tendência para que a mobilidade seja maior nos materiais com bandas proibidas estreitas e diretas. Bandas proibidas estreitas estão associadas a massas efetivas pequenas, que favorecem altas mobilidades. A maior mobilidade volumétrica observada em um semicondutor é  $5 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  em PbTe a 4 K, para uma largura da banda passante de 0,19 eV.

### SEMICONDUCTORES DOPADOS

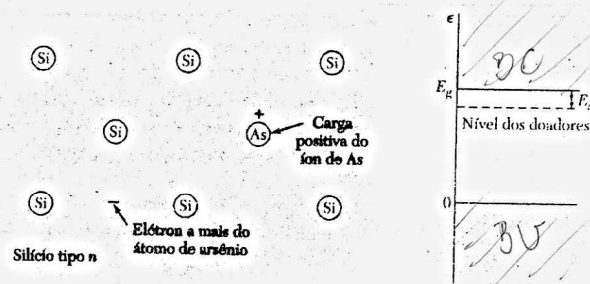
Certas impurezas e imperfeições afetam drasticamente as propriedades elétricas dos semicondutores. A adição de boro ao silício na proporção de 1 átomo de boro para  $10^5$  átomos de silício multiplica por 1000 a condutividade do silício puro à temperatura ambiente. Nos semicondutores compostos, a deficiência estequiométrica de um componente se comportará como uma impureza; semicondutores deste tipo são conhecidos como **semicondutores deficitários**. A adição proposital de impurezas a um semicondutor recebe o nome de **dopagem**.

Vamos agora examinar os efeitos das impurezas sobre as propriedades do silício e do germânio. Os cristais destes elementos têm a estrutura do diamante. Cada átomo forma quatro ligações covalentes com os vizinhos mais próximos, usando assim os quatro elétrons de valência. Se o átomo de uma impureza pentavalente, como o fósforo, o arsênio e o antimônio, é incorporado à rede cristalina no lugar de um átomo normal, um dos elétrons de valência da impureza fica sobrando depois que são formadas quatro ligações covalentes com os vizinhos mais próximos, ou seja, depois que a impureza é incorporada à rede cristalina com a menor perturbação possível. Os átomos de impurezas que cedem elétrons à rede cristalina são chamados de **doadores**.

**Doadores.** A estrutura da Fig. 19 possui uma carga positiva na posição do átomo da impureza (que perdeu um elétron). Estudos da constante de rede mostram que as impurezas pentavalentes entram na rede em substituição a átomos normais e não em posições intersticiais. O cristal como um todo permanece neutro porque o elétron permanece no cristal.

O elétron a mais está sujeito ao potencial eletrostático  $e/r$  do íon da impureza, onde  $\epsilon$  em um cristal covalente é a constante dielétrica estática do meio. O fator  $1/\epsilon$  reflete a redução da força eletrostática causada pela polarização do meio. Este tratamento é válido para órbitas de raio muito maior do que a distância entre os átomos e para movimentos dos elétrons suficientemente lentos para que a freqüência orbital seja pequena em comparação com a freqüência  $\omega_k$ .





**Figura 19** Cargas associadas a um átomo de arsênio na rede cristalina do silício. O arsênio possui cinco elétrons de valência, mas o silício possui apenas quatro. Assim, quatro elétrons do arsênio formam ligações covalentes com os átomos vizinhos de silício e o quinto elétron pode contribuir para a condução de corrente elétrica. O átomo de arsênio é chamado de **doador** porque, ao se ionizar, doa um elétron para a banda de condução. Em temperaturas muito baixas, o elétron permanece associado ao átomo de arsênio.

correspondente à largura da banda proibida. Estas condições são satisfeitas no Ge e Si dopado com P, As ou Sb.

Vamos agora estimar a energia de ionização de uma impureza doadora. A teoria de Bohr do átomo de hidrogênio deve ser modificada para levar em conta a constante dielétrica do meio e a massa efetiva do elétron no potencial periódico do cristal. A energia de ionização do hidrogênio atômico é  $-e^4 m / 2\hbar^2$  em unidades do CGS e  $-e^4 m / 2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2$  em unidades do SI.

Em um semiconductor de constante dielétrica  $\epsilon$ , substituímos  $e^2$  por  $e^2/\epsilon$  e  $m$  pela massa efetiva  $m_e$  para obter

$$(CGS) \quad E_d = \frac{e^4 m_e}{2\epsilon^2 \hbar^2} = \left( \frac{13,6 m_e}{\epsilon^2} \right) \text{ eV}; \quad (SI) \quad E_d = \frac{e^4 m_e}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \quad (51)$$

como energia de ionização dos doadores em um semiconductor.

O raio de Bohr do estado fundamental do hidrogênio é  $\hbar^2/m_e e^2$  em unidades do CGS e  $4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$  em unidades do SI. Assim, o raio de Bohr do doador é

$$(CGS) \quad a_d = \frac{\epsilon \hbar^2}{m_e e^2} = \left( \frac{0,53\epsilon}{m_e/m} \right) \text{ \AA}; \quad (SI) \quad a_d = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \quad (52)$$

A aplicação da teoria dos estados de impurezas ao germânio e ao silício é complicada, pelo fato de que a massa efetiva dos elétrons de condução é anisotrópica. Entretanto, o efeito da constante dielétrica sobre a energia é mais importante, já que a constante dielétrica aparece elevada ao quadrado na Eq. (51), enquanto a massa efetiva aparece elevada apenas à primeira potência.

Para obter uma expressão aproximada para os níveis das impurezas, usamos  $m_e \approx 0,1m$  para os elétrons no germânio e  $m_e \approx 0,2m$  para os elétrons no silício. Os valores da constante dielétrica estática para vários semicondutores aparecem na Tabela 4. A energia de ionização do átomo de hidrogênio é 13,6 eV. No caso do germânio, a energia de ionização dos doadores,  $E_d$ , é 5 meV, uma redução por um fator de  $m_e/m = 4 \times 10^{-4}$  em relação ao hidrogênio. O resultado análogo para o silício é 20 meV. Cálculos realizados levando em conta a anisotropia das massas efetivas resultam em um valor de 9,05 meV para o germânio e 29,8 meV para o silício. A Tabela 5 mostra os valores experimentais das energias de ionização de três impurezas pentavalentes no Si e no Ge. No caso do GaAs,  $E_d \approx 6$  meV.

**Tabela 4** Constante dielétrica relativa estática de alguns semicondutores

Semiconductor	$\epsilon$	Semiconductor	$\epsilon$
Diamante	5,5	GaSb	15,69
Si	11,7	GaAs	13,13
Ge	15,8	AlAs	10,1
InSb	17,88	AlSb	10,3
InAs	14,55	SiC	10,2
InP	12,37	Cu <sub>2</sub> O	7,1

O raio da primeira órbita de Bohr é aumentado por um fator de  $m/m_e$  em relação ao valor de 0,53 Å do átomo de hidrogênio. O raio correspondente é  $(150)/(0,53) \approx 80$  Å no germânio e  $(60)/(0,53) \approx 30$  Å no silício. Como estes raios são bem maiores do que a constante de rede, as órbitas dos doadores se superpõem mesmo para concentrações de impurezas relativamente pequenas. Com esta superposição é formada, a partir dos estados dos doadores, uma "banda de impureza" que está envolvida na transição metal-isolante (veja o Capítulo 14).

As impurezas doadoras também podem conduzir corrente elétrica através de um processo no qual os elétrons saltam de doador para doador. Este processo é facilitado quando existem também alguns átomos aceitadores presentes (veja a próxima seção) porque neste caso alguns átomos doadores estão sempre ionizados. É mais fácil para um elétron de um doador saltar para um doador ionizado do que para um doador não-ionizado, já que no segundo caso dois elétrons teriam que ocupar o mesmo estado durante o processo de transporte.

**Aceitadores.** Assim como uma impureza pentavalente introduz elétrons no germânio e no silício, uma impureza trivalente introduz buracos (Fig. 20). Os átomos de impurezas trivalentes como B, Al, Ga e In são chamados de **aceitadores** porque aceitam elétrons da banda de valência para completar as ligações covalentes com os átomos vizinhos, deixando buracos na banda.

Quando um aceitador é ionizado, um buraco é liberado, o que exige uma certa energia. No modo como são apresentados habitualmente os diagramas de níveis de energia, um elétron sobe ao ganhar energia, enquanto um buraco desce ao ganhar energia.

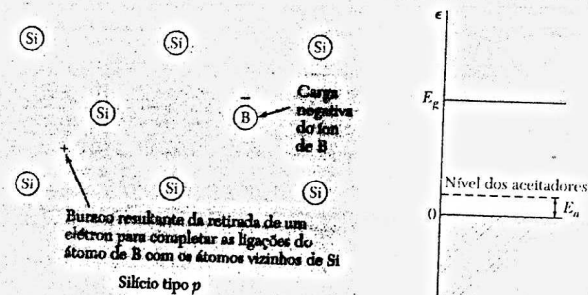
A Tabela 6 mostra os valores experimentais das energias de ionização de quatro impurezas pentavalentes no Si e no Ge. O modelo de Bohr pode ser aplicado, de forma qualitativa, tanto a elétrons como a buracos, mas no caso dos buracos a degeneração na borda da banda de valência complica o problema da massa efetiva.

De acordo com as Tabelas 5 e 6, as energias de ionização dos doadores e aceitadores no silício são da mesma ordem que  $k_B T$  à temperatura ambiente (26 meV). Isto significa que praticamente todos os doadores e aceitadores estão ionizados no silício à temperatura ambiente. Se os átomos de doadores estão presentes em uma concentração muito maior do que os átomos de aceitadores, a ionização térmica de doadores introduz um grande número de elétrons na banda de condução. Nesse caso, a condutividade da amostra passa a ser controlada por elétrons (cargas negativas) e dizemos que o semiconductor é tipo n.

**Tabela 5** Energia de ionização de algumas impurezas pentavalentes no germânio e no silício, em meV

	P	As	Sb
Si	45,0	49,0	39,0
Ge	12,0	12,7	9,6





**Figura 20** Cargas associadas a um átomo de boro na rede cristalina do silício. O boro possui três elétrons de valência, um a menos que o silício. Assim, para formar ligações covalentes com os átomos vizinhos de silício, o boro remove um elétron de uma ligação covalente Si-Si, deixando um buraco na banda de valência do silício. O átomo de arsênio é chamado de **aceitador** porque, ao se ionizar, aceita um elétron da banda de valência. Em temperaturas muito baixas, o buraco permanece associado ao átomo de boro.

**Tabela 6** Energia de ionização de algumas impurezas trivalentes no germânio e no silício, em meV

	B	Al	Ga	In
Si	45,0	57,0	65,0	157,0
Ge	10,4	10,2	10,8	11,2

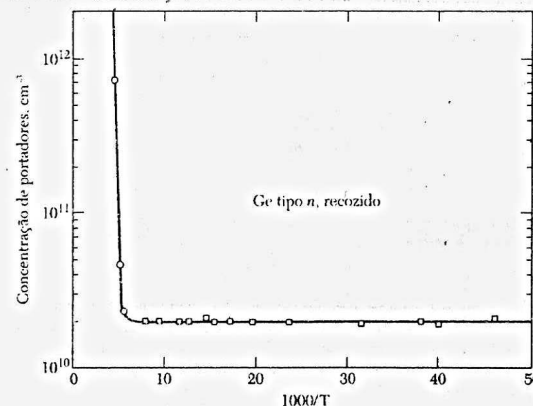
Quando a concentração de aceitadores é muito maior do que a concentração de doadores, a ionização dos aceitadores introduz um grande número de buracos na banda de valência e a condutividade da amostra passa a ser controlada por buracos (cargas positivas). Nesse caso, dizemos que o semicondutor é tipo *p*. O sinal da tensão Hall [Eq. (6.53)] indica se o semicondutor é tipo *n* ou tipo *p*. Um teste de laboratório fácil de executar é do sinal do potencial termoelétrico, que será discutido mais adiante.

No regime intrínseco, o número de elétrons é igual ao número de buracos. A concentração de elétrons intrínsecos  $n_i$  a 300 K é  $1,7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  no germânio e  $4,6 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  no silício. A resistividade elétrica do material intrínseco a 300 K é 43  $\Omega\text{-cm}$  para o germânio e  $2,6 \times 10^3 \Omega\text{-cm}$  para o silício.

O germânio possui  $4,42 \times 10^{22}$  átomos por  $\text{cm}^3$ . O processo de purificação foi levado mais longe no Ge do que em qualquer outro elemento. A concentração de impurezas eletricamente ativas, ou seja, de doadores e aceitadores com pequenas energias de ionização, foi reduzida a menos de 1 átomo de impureza para  $10^{11}$  átomos de germânio (Fig. 21). Assim, por exemplo, a concentração de P em Ge pode ser reduzida para menos de  $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Existem impurezas (H, O, Si, C) cujas concentrações em Ge não podem ser reduzidas a menos de  $10^{12}$  a  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , mas estas impurezas não afetam as medidas elétricas.

### Ionização Térmica de Doadores e Aceitadores

O cálculo da concentração de equilíbrio dos elétrons de condução cedidos por doadores ionizados é semelhante ao da ionização térmica de átomos de hidrogênio, no qual são utilizados os métodos da mecânica estatística. Se não existem aceitadores presentes, o resultado no limite de baixas temperaturas,  $k_B T \ll E_d$ , é o seguinte:



**Figura 21** Variação com o inverso da temperatura da concentração de elétrons livres em Ge de alta pureza, segundo R. N. Hall. Medidas do coeficiente Hall mostram que a concentração de impurezas eletricamente ativas é  $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . O aumento brusco da concentração de portadores abaixo de um certo valor do inverso da temperatura é evidente. A concentração de portadores é praticamente constante entre 20 K e 200 K.

$$n \approx (n_i N_d)^{1/2} \exp(-E_d/2k_B T), \quad (53)$$

onde  $n_i = 2(m_i k_B T/2\pi\hbar^2)^{3/2}$  e  $N_d$  é a concentração de doadores. Para chegar à Eq. (53), aplicamos as leis do equilíbrio químico à concentração relativa  $[e][N_d]/[N_d]$  e fazemos  $[N_d] = [e] = n$ . Um resultado análogo se aplica aos aceitadores, caso não haja doadores-presentes.

Se as concentrações de doadores e aceitadores são comparáveis, a situação se torna muito mais complexa e as equações só podem ser resolvidas por métodos numéricos. Entretanto, a lei de ação das massas, Eq. (43), exige que o produto  $np$  seja constante a uma dada temperatura. Assim, um excesso de doadores faz com que a concentração de elétrons aumente e a concentração de buracos diminua, o que faz aumentar a soma  $n + p$ . Se as mobilidades dos elétrons e dos buracos são iguais, a condutividade é proporcional a  $n + p$ , como mostra a Fig. 22.

### EFEITOS TERMELÉTRICOS

Considere um semicondutor mantido a uma temperatura constante, enquanto um campo elétrico produz uma densidade de corrente  $j_y$ . Se a corrente se deve apenas a elétrons, o fluxo de carga é dado por

$$j_y = n(-e)(-\mu_e)E = ne\mu_e E, \quad (54)$$

onde  $\mu_e$  é a mobilidade dos elétrons. A energia média transportada por um elétron, referida ao nível de Fermi  $\mu$ , é dada por

$$(E_c - \mu) + \frac{3}{2} k_B T,$$

onde  $E_c$  é a energia na borda da banda de condução. A energia foi referida ao nível de Fermi, porque diferentes condutores em contato possuem o mesmo nível de Fermi. O fluxo de energia que acompanha o fluxo de carga é dado por

$$j_U = n(E_c - \mu + \frac{3}{2} k_B T)(-\mu_e)E. \quad (55)$$

O **coeficiente de Peltier**  $\Pi$ , definido através da equação  $\Pi = j_U/j_y$ , é um parâmetro que mede a energia transportada por unidade de carga. No caso de elétrons,

$$\Pi_e = -(E_c - \mu + \frac{3}{2} k_B T)/e \quad (56)$$

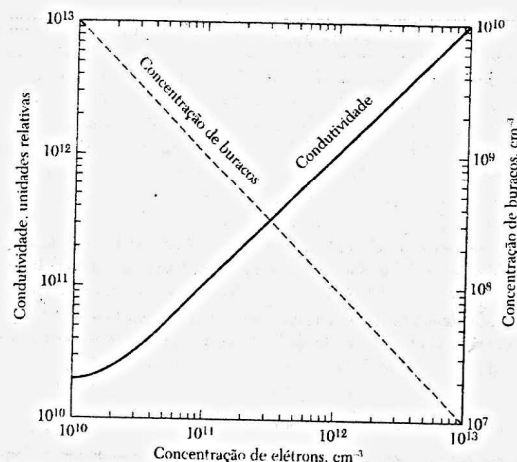


Figura 22 Condutividade elétrica e concentração de buracos em função da concentração de elétrons calculadas para uma temperatura tal que  $n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . A condutividade é simétrica em relação à reta  $n = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . O material é tipo  $n$  para  $n > 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  e tipo  $p$  para  $n < 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . O cálculo foi executado supondo que as mobilidades  $\mu_e$  e  $\mu_h$  são iguais.

é um valor negativo, porque o fluxo de energia tem o sentido oposto ao do fluxo de carga. No caso de buracos,

$$j_q = p e \mu_h E; \quad j_v = p(\mu - E_c + \frac{3}{2} k_B T) \mu_h E, \quad (57)$$

onde  $E_c$  é a energia na borda da banda de valência. Assim,

$$\Pi_h = (\mu - E_c + \frac{3}{2} k_B T) e \quad (58)$$

é um valor positivo. As Eqs. (56) e (58) são o resultado de uma teoria elementar da velocidade de deriva; um tratamento mais sofisticado, usando a equação de transporte de Boltzmann, leva a resultados da mesma ordem de grandeza, mas com valores numéricos um pouco diferentes.<sup>2</sup>

A **potência termelétrica absoluta**  $Q$  é definida a partir do campo elétrico em circuito aberto, criado por um gradiente de temperatura:

$$E = Q \text{ grad } T. \quad (59)$$

O coeficiente de Peltier  $\Pi$  está relacionado à potência termelétrica  $Q$  através da equação

$$\Pi = QT. \quad (60)$$

Esta é a famosa relação de Kelvin da termodinâmica. Uma forma rápida e segura de verificar se um semicondutor é tipo  $n$  ou tipo  $p$  é aquecer uma das extremidades e verificar a polaridade da tensão resultante (Fig. 23).

### SEMIMETAIS

Nos semimetais, o ponto mais baixo da banda de condução está ligeiramente abaixo do ponto mais alto da banda de valência. Esta superposição entre os níveis de energia da banda de condução e da banda de valência faz com que haja uma pequena concentração de buracos na banda de valência e uma pequena concentração de elétrons na banda de condução (Tabela

<sup>2</sup>A equação de transporte de Boltzmann é discutida no Apêndice F.

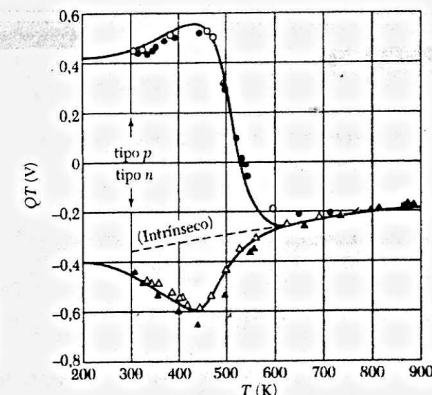


Figura 23 Coeficiente de Peltier de silício tipo  $n$  e tipo  $p$  em função da temperatura. Acima de 600 K, as duas amostras se comportam como semicondutores intrínsecos. As curvas são teóricas e os pontos são experimentais. (Fonte: T.H. Geballe e G.W. Hull.)

7). Três dos semimetais, o arsênio, o antimônio e o bismuto, pertencem ao grupo V da tabela periódica.

Os átomos destes elementos se associam em pares na rede cristalina, com dois fons e dez elétrons de valência por célula primitiva. Com um número par de elétrons de valência por célula primitiva, estes compostos seriam isolantes, se não houvesse superposição das bandas. Como os semicondutores, os semimetais podem ser dopados com impurezas apropriadas, para aumentar o número relativo de elétrons ou buracos. A concentração de portadores nos semimetais também é sensível à pressão, já que a superposição das bandas varia com a pressão.

### SUPER-REDES

Considere um cristal composto por finas camadas de substâncias com composições diferentes. Camadas coerentes, com espessura da ordem de nanômetros, podem ser depositadas por epitaxia de feixe molecular ou por deposição de vapores metalorgânicos, formando assim uma estrutura superperiódica. Sistemas de camadas alternadas de GaAs e GaAlAs com até 50 camadas com uma espessura da ordem de 5 nm (50 Å) já foram preparados e estudados. O potencial de um cristal superperiódico tem uma componente com a periodicidade das camadas, cujo efeito é criar novas zonas de Brillouin (menores que as normais) e pequenas bandas de energia superpostas às bandas dos materiais que formam as camadas. Vamos agora analisar o movimento de um elétron em uma super-rede na presença de um campo elétrico aplicado.

### Oscilação de Bloch

Considere um elétron se movendo sem colisões em uma rede periódica unidimensional, na direção perpendicular aos planos de uma super-rede. A equação de movimento na presença de um campo elétrico constante paralelo a  $k$  é  $\hbar dk/dt = -eE$ . Se o elétron atravessa uma zona de Brillouin cujo vetor da rede recíproca é  $G = 2\pi/A$  em um período de tempo  $T$ , esta equação

Tabela 7 Concentrações de elétrons e buracos em alguns semimetais

Semimetal	$n_e (\text{cm}^{-3})$	$n_h (\text{cm}^{-3})$
Arsênio	$(2,12 \pm 0,01) \times 10^{20}$	$(2,12 \pm 0,01) \times 10^{20}$
Antimônio	$(5,54 \pm 0,05) \times 10^{19}$	$(5,49 \pm 0,03) \times 10^{19}$
Bismuto	$2,88 \times 10^{17}$	$3,00 \times 10^{17}$
Grafita	$2,72 \times 10^{18}$	$2,04 \times 10^{18}$

pode ser escrita na forma  $\hbar G = \hbar 2\pi/A = eET$ . A frequência de Bloch do movimento é  $\omega_B = 2\pi/T = eEA/\hbar$ . O elétron é acelerado a partir de  $k = 0$  até o limite da zona; ao chegar no ponto  $k = \pi/A$ , reaparece (como se estivesse ocorrendo um processo umklapp) no ponto equivalente  $k = -\pi/A$  (veja o Capítulo 2).

Considere agora o movimento no espaço real. Suponha que o elétron se encontre em uma banda de energia de largura  $\epsilon_0$ .

$$\epsilon = \epsilon_0(1 - \cos kA). \quad (61)$$

A velocidade do elétron no espaço recíproco é dada por

$$v = \hbar^{-1} d\epsilon/dk = (A\epsilon_0/\hbar) \sin kA, \quad (62)$$

e a posição do elétron no espaço real, com a condição inicial  $z = 0$  no instante  $t = 0$ , é dada por

$$z = \int v dt = \int dk v(k) (dt/dk) = (A\epsilon_0/\hbar) \int dk (-\hbar/eE) \sin kA \\ = (-\epsilon_0/eE)(\cos kA - 1) = (-\epsilon_0/eE)(\cos(-eEA t/\hbar) - 1). \quad (63)$$

A Eq. (63) confirma que a frequência das oscilações de Bloch no espaço real é  $\omega_B = eEA/\hbar$ . O movimento em uma rede periódica é muito diferente do movimento no espaço livre, em que a aceleração é constante.

### Tunelamento Zener

O efeito de um potencial eletrostático  $-eEz$  (ou  $-eEnA$ ) sobre uma banda de energia é fazer com que a banda inteira fique inclinada. As bandas de maior energia também se inclinam, o que cria a possibilidade de haver uma superposição entre os níveis de bandas diferentes, que permita a passagem de elétrons de uma banda para outra sem mudança de energia. Este tunelamento entre bandas induzido por um campo elétrico é responsável pela **ruptura Zener**, um fenômeno que é observado principalmente nas junções  $p-n$  (veja o Capítulo 17; e serve de base para um dispositivo semiconductor conhecido como diodo Zener).

### RESUMO

- O movimento de um pacote de ondas com centro no vetor de onda  $\mathbf{k}$  é descrito pela equação  $\mathbf{F} = \hbar d\mathbf{k}/dt$ , onde  $\mathbf{F}$  é a força aplicada. O movimento no espaço real é dado pela velocidade de grupo  $\mathbf{v}_g = \hbar^{-1} \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k})$ .
- Quanto menor a largura da banda proibida, menor o valor absoluto da massa efetiva,  $|m^*|$ , perto da banda proibida.
- Um cristal com um buraco possui um estado eletrônico desocupado em uma banda que de outra forma estaria completa. As propriedades do buraco são as mesmas que as do  $N - 1$  elétrons ainda presentes na banda.
  - (a) Se o elétron está ausente do estado de vetor de onda  $\mathbf{k}_e$ , o vetor de onda do buraco é  $\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e$ .
  - (b) Para representar corretamente o efeito de um campo elétrico ou magnético sobre  $\mathbf{k}_h$ , é preciso atribuir uma carga positiva ao buraco:  $e_h = e = -e_e$ .
  - (c) Se  $\mathbf{v}_e$  é a velocidade que um elétron teria no estado  $\mathbf{k}_e$ , a velocidade de um buraco de vetor de onda  $\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e$  é  $\mathbf{v}_h = \mathbf{v}_e$ .
  - (d) A energia de um buraco em relação ao alto da banda em que se encontra é positiva e dada por  $\epsilon_h(\mathbf{k}_h) = -\epsilon(\mathbf{k}_e)$ .
  - (e) A massa efetiva de um buraco tem o sinal oposto ao da massa efetiva de um elétron, situado no mesmo ponto da banda de energia:  $m_h = -m_e$ .

### Problemas

**Órbitas de impurezas.** No caso do antimoneto de índio, a largura da banda proibida ( $E_g$ ) é 0,23 eV, a constante dielétrica ( $\epsilon$ ) é 18 e a massa efetiva dos elétrons  $m_e = 0,015m$ . Calcule (a) a energia de ionização dos doadores; (b) o raio da órbita do estado fundamental; (c) A partir de que concentração de doadores começa a haver uma superposição significativa dos orbitais de impurezas vizinhas. Esta superposição tende a produzir uma banda de impureza, isto é, uma série de níveis permitidos dentro da banda proibida, que permite a passagem de uma corrente elétrica, presumivelmente através de saltos dos elétrons de uma impureza para a impureza vizinha.

**Ionização de doadores.** Um certo semiconductor possui  $10^{13}$  doadores/cm<sup>3</sup> com uma energia de ionização  $E_d$  de 1 meV e uma massa efetiva  $0,01m$ . (a) Estime a concentração de elétrons de condução a 4 K. (b) Qual é o valor do coeficiente Hall? Suponha que não existem aceitadores e que  $E_d \gg k_B T$ .

**Efeito Hall com dois tipos de portadores.** Supondo que as concentrações de elétrons e buracos são  $n$  e  $p$ , os tempos de relaxação são  $\tau_e$  e  $\tau_h$  e as massas efetivas são  $m_e$  e  $m_h$ , mostre que o coeficiente Hall na aproximação usada para calcular a velocidade de deriva é dado por

$$(CGS) \quad R_H = \frac{1}{ec} \cdot \frac{p - nb^2}{(p + nb)^2},$$

onde  $b = \mu_e/\mu_h$  é a razão entre a mobilidade dos elétrons e a mobilidade dos buracos. Despreze nos cálculos os termos da ordem de  $B^2$ . O resultado no SI é o mesmo, a não ser pela ausência do fator  $c$  no denominador. Sugestão: Na presença de um campo elétrico longitudinal, determine um campo elétrico transversal, tal que a corrente transversal seja zero. Os cálculos podem ser trabalhosos, mas o resultado compensa. Use a Eq. (6.64), mas para dois tipos de portadores; despreze  $(\omega_c \tau)^2$  em comparação com  $\omega_c \tau$ .

**Ressonância de ciclotron para uma superfície elipsoidal.** Considere a função de energia

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 \left( \frac{k_x^2 + k_y^2}{2m_t} + \frac{k_z^2}{2m_l} \right),$$

onde  $m_t$  é a massa transversal e  $m_l$  é a massa longitudinal. As superfícies de  $\epsilon(\mathbf{k})$  constantes são elipsóides. Use a equação de movimento (6), com  $\mathbf{v} = \hbar^{-1} \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon$ , para mostrar que  $\omega_c = eB/(m_l m_t)^{1/2} c$  quando o campo magnético estático  $B$  está no plano  $xy$ . Este resultado está de acordo com (34) para  $\theta = \pi/2$ . O resultado está em unidades do CGS; para expressá-lo em unidades do SI, basta omitir o fator  $c$ .

**Magnetocondutividade com dois tipos de portadores.** O problema 6.9 mostra que na aproximação da velocidade de deriva a magnetocondutividade  $\sigma_{xx}$  é nula. O resultado é diferente quando existem dois tipos de portadores. Considere um condutor com uma concentração  $n$  de elétrons de massa efetiva  $m_e$  e tempo de relaxação  $\tau_e$  e uma concentração  $p$  de buracos de massa efetiva  $m_h$  e tempo de relaxação  $\tau_h$ . Suponha que o campo magnético seja suficientemente intenso para que  $\omega_c \tau \gg 1$ . (a) Mostre que neste limite  $\sigma_{xx} = (n - p)ec/B$ . (c) Mostre que o campo Hall é dado por

$$E_y = -(n - p) \left( \frac{n}{Q_e} + \frac{p}{Q_h} \right)^{-1} E_x,$$

onde  $Q = \omega_c \tau$ , e, portanto, se anula para  $n = p$ . (c) Mostre que a condutividade efetiva na direção  $x$  é dada por

$$\sigma_{eff} = \frac{ec}{B} \left[ \left( \frac{n}{Q_e} + \frac{p}{Q_h} \right) + (n - p)^2 \left( \frac{n}{Q_e} + \frac{p}{Q_h} \right)^{-1} \right].$$

Se  $n = p$ ,  $\sigma \propto B^{-2}$ . Se  $n \neq p$ ,  $\sigma$  tende para um valor finito quando  $B \rightarrow \infty$ .

## *Superfícies de Fermi nos Metais*

Esquema de zonas reduzido  
Esquema de zonas periódico

**CONSTRUÇÃO DE SUPERFÍCIES DE FERMI**  
Elétrons quase livres

**ÓRBITAS TIPO ELÉTRON, ÓRBITAS TIPO  
BURACO E ÓRBITAS ABERTAS**

**CÁLCULO DAS BANDAS DE ENERGIA**  
Método da ligação forte  
Método de Wigner-Seitz  
Energia de coesão  
Método dos pseudopotenciais

**MÉTODOS EXPERIMENTAIS EM ESTUDOS  
DE SUPERFÍCIES DE FERMI**  
Quantização das órbitas na presença de um  
campo magnético  
O efeito de Haas-van Alphen  
Órbitas extremas  
A superfície de Fermi do cobre  
Exemplo: a superfície de Fermi do ouro  
Ruptura magnética

### RESUMO

#### PROBLEMAS

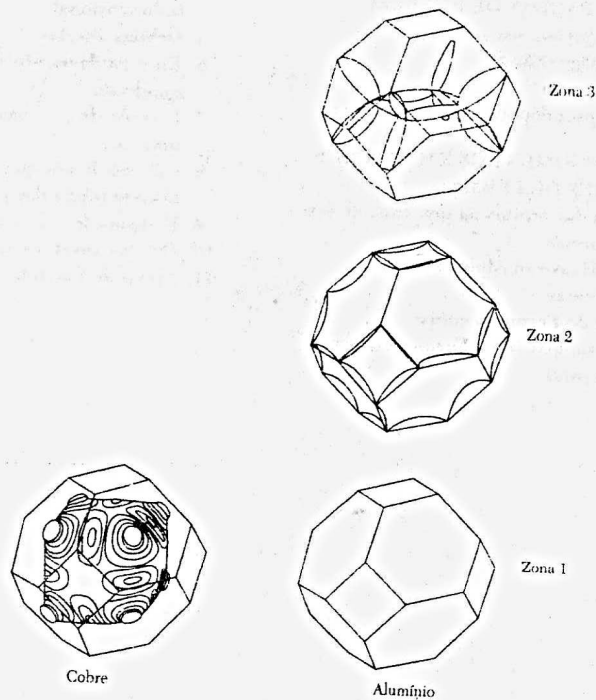
1. Zonas de Brillouin de uma rede retangular
2. Zona de Brillouin de uma rede retangular
3. Estrutura hexagonal compacta
4. Zonas de Brillouin de um metal divalente bidimensional
5. Órbitas abertas
6. Energia de coesão de um potencial quadrado
7. Período de de Haas-van Alphen do potássio
8. Cálculo da energia na borda da banda usando teoria das perturbações
9. Funções de Wannier
10. Órbitas abertas e magnetorresistência
11. Níveis de Landau



## CAPÍTULO 9: SUPERFÍCIES DE FERMÍ NOS METAIS

*Poucas pessoas definiriam um metal como "um sólido com uma superfície de Fermi". Esta, porém, talvez seja a definição mais apropriada que podemos propor atualmente para um metal; ela representa um avanço profundo na compreensão das razões pelas quais algumas substâncias apresentam o comportamento típico dos metais. O conceito da superfície de Fermi, formulado pela física quântica, oferece uma explicação precisa das principais propriedades dos metais.*

A.R. Mackintosh



**Figura 1** Superfícies de Fermi de elétrons livres para metais de estrutura cfc com um elétron e valência (Cu) e três elétrons de valência (Al) por célula primitiva. A superfície de Fermi mostrada na figura foi deformada a partir de uma esfera, para concordar com os resultados experimentais. A segunda zona do alumínio está cheia quase até a metade com elétrons (Fonte: A.R. Mackintosh.)

A superfície de Fermi é a superfície de energia constante  $\epsilon_F$  no espaço recíproco. É esta superfície que separa os orbitais vazios dos orbitais ocupados na temperatura do zero absoluto. As propriedades elétricas de um metal são determinadas pelo volume e pela forma da superfície de Fermi, já que a corrente elétrica se deve a mudanças na ocupação dos estados próximos da superfície de Fermi.

A forma da superfície de Fermi pode ser muito complicada no esquema de zonas reduzido, representado a seguir, mas possui uma interpretação simples quando reconstruída para ficar nas proximidades da superfície de uma esfera. A Fig. 1 mostra as superfícies de Fermi de dois metais que possuem a estrutura cúbica de faces centradas: o cobre, com um elétron de valência, e o alumínio, com três. As superfícies de Fermi foram construídas a partir de esferas de raio  $k_F$ , calculado a partir da concentração de elétrons de valência. No caso do cobre, a superfície de Fermi é deformada por interações com a rede cristalina. Como é possível construir estas superfícies a partir de uma esfera? As construções podem ser feitas usando o esquema de zonas reduzido e o esquema de zonas periódico.

### Esquema de Zonas Reduzido

É sempre possível escolher o vetor de onda  $k$ , de tal forma que uma função de Bloch esteja na primeira zona de Brillouin. Este processo é conhecido como mapeamento da banda no esquema de zonas reduzido.

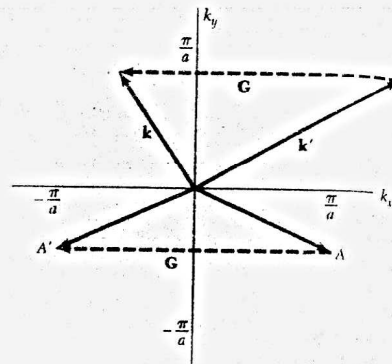
Se encontramos uma função de Bloch da forma  $\psi_k(r) = e^{ik \cdot r} u_k(r)$ , onde  $k'$  não pertence à primeira zona de Brillouin, como na Fig. 2, podemos sempre encontrar um vetor da rede recíproca,  $G$ , tal que  $k = k' + G$  pertença à primeira zona de Brillouin. Nesse caso,

$$\begin{aligned} \psi_{k'}(r) &= e^{ik' \cdot r} u_{k'}(r) = e^{ik \cdot r} e^{-iG \cdot r} u_{k'}(r) \\ &= e^{ik \cdot r} u_k(r) = \psi_k(r), \end{aligned} \quad (1)$$

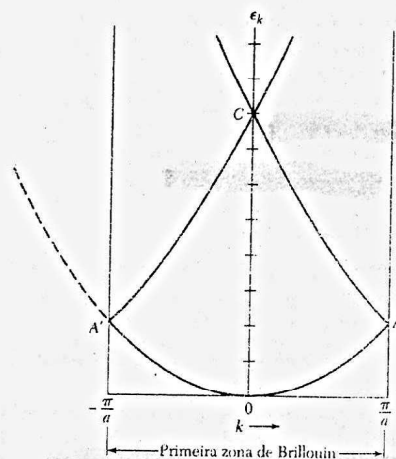
onde  $u_k(r) = e^{-iG \cdot r} u_{k'}(r)$ . Como  $e^{-iG \cdot r}$  e  $u_{k'}(r)$  têm a periodicidade da rede cristalina, o mesmo se aplica a  $u_k(r)$  e, portanto,  $\psi_k(r)$  é uma função de Bloch.

Mesmo no caso de elétrons livres, pode ser mais fácil trabalhar no esquema de zonas reduzido, como na Fig. 3. Qualquer energia  $\epsilon_k$  para  $k'$  fora da primeira zona é igual a uma energia  $\epsilon_k$  na primeira zona, com  $k = k' + G$ . Assim, precisamos calcular os valores de energia em cada banda apenas para a primeira zona de Brillouin. Cada banda de energia é um ramo da superfície de  $\epsilon_k$  em função de  $k$ . No esquema de zonas reduzido, podemos encontrar diferentes energias para o mesmo valor do vetor de onda; cada uma dessas energias está associada a uma banda diferente. Duas dessas bandas aparecem na Fig. 3.

**Figura 2** Primeira zona de Brillouin de uma rede quadrada de lado  $a$ . O vetor de onda  $\mathbf{k}'$  pode ser transportado para a primeira zona por uma translação do tipo  $\mathbf{k}' + \mathbf{G}$ . O vetor de onda no ponto A, no limite da zona, é transferido por  $\mathbf{G}$  para o ponto A', situado no limite oposto da mesma zona. Devemos contar A e A' como pontos da primeira zona? A resposta é não; como podem ser ligados por um vetor da rede recíproca, são considerados como um único ponto.



**Figura 3** A relação entre energia e vetor de onda  $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$  para elétrons livres, no esquema de zonas reduzido. Esta construção muitas vezes proporciona uma boa visão geral da estrutura de bandas de um cristal. O ramo AC, deslocado de  $-2\pi/a$ , completaria a curva usual dos elétrons livres para valores negativos de  $k$ , como indica a curva tracejada. O ramo A'C', deslocado de  $2\pi/a$ , completaria a curva usual para valores positivos de  $k$ . Um potencial cristalino  $U(x)$  introduz bandas proibidas no limite das zonas (como os pontos A e A') e no centro das zonas (como em C). No esquema de zonas estendido, o ponto C está no limite da segunda zona. A largura e as propriedades gerais da estrutura de bandas de um cristal são muitas vezes expressas adequadamente em uma representação de bandas para elétrons livres no esquema de zonas reduzido.



Duas funções de onda associadas ao mesmo valor de  $\mathbf{k}$ , mas com energias diferentes, são independentes: as funções de onda são feitas de diferentes combinações planas de componentes de onda da forma  $\exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}]$  no somatório da Eq. (7.29). Como os valores dos coeficientes  $C(\mathbf{k} + \mathbf{G})$  são diferentes para bandas diferentes, devemos acrescentar um índice aos coeficientes  $C$  para indicar a que banda estamos nos referindo, escrevendo esses coeficientes na forma  $C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ . Assim, a função de Bloch para um estado de vetor de onda  $\mathbf{k}$  da banda  $n$  é escrita na forma

$$\psi_{n,\mathbf{k}} = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}]$$

### Esquema de Zonas Periódico

Podemos repetir uma zona de Brillouin periodicamente em todo o espaço recíproco. Para repetir uma zona, basta transladá-la de um vetor do espaço recíproco. Se podemos transladar uma banda de outra zona para a primeira zona, também podemos transladar a primeira zona para todas as outras zonas. Neste esquema, a energia  $\epsilon_k$  de uma banda é uma função periódica no espaço recíproco:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{G}} \quad (2)$$

Contanto que  $\epsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}$  se refira à mesma banda de energia que  $\epsilon_{\mathbf{k}}$ .

O resultado desta construção é conhecido como **esquema de zonas periódico**. A periodicidade da energia também pode ser deduzida a partir da equação central, Eq. (7.27).

Considere, por exemplo, uma banda de energia de uma rede cúbica simples, que, como vamos ver daqui a pouco [veja Eq. (13)], é dada aproximadamente por

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = -\alpha - 2\gamma (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a), \quad (3)$$

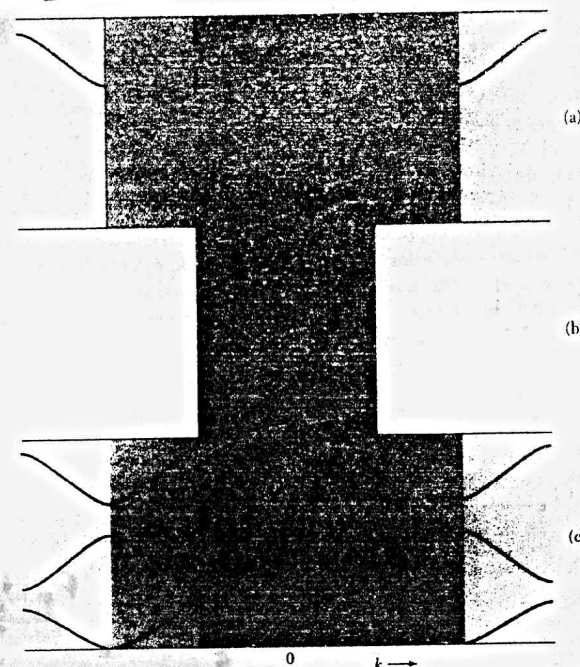
onde  $\alpha$  e  $\gamma$  são constantes. Um dos vetores da rede recíproca da rede cs é  $\mathbf{G} = (2\pi/a)\hat{x}$ ; quando somamos este vetor a  $\mathbf{k}$ , a única mudança na Eq. (3) é

$$\cos k_x a \rightarrow \cos (k_x + 2\pi/a)a = \cos (k_x a + 2\pi),$$

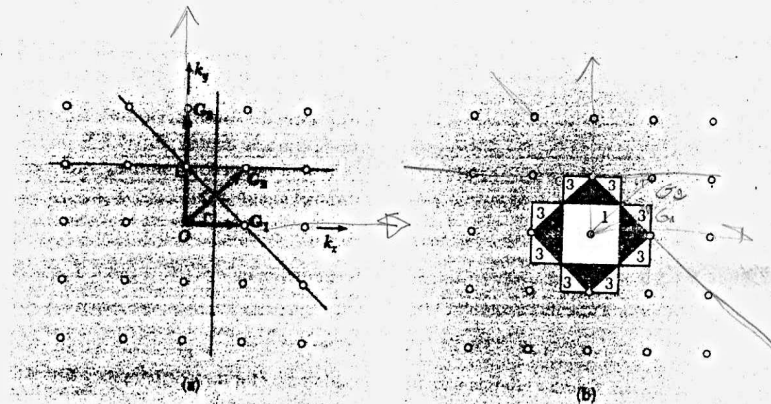
que é igual a  $\cos k_x a$ . Como a energia não muda quando um vetor da rede recíproca é somado ao vetor de onda, a energia é uma função periódica do vetor de onda.

Dependendo das circunstâncias, três esquemas diferentes são usados para representar as zonas (Fig. 4):

- O **esquema de zonas estendido**, no qual as bandas são representadas em zonas diferentes do espaço recíproco.
- O **esquema de zonas reduzido**, no qual todas as bandas são representadas na primeira zona de Brillouin.
- O **esquema de zonas periódico**, no qual as bandas da primeira zona de Brillouin são representadas em todas as zonas.



**Figura 4** Representação de três bandas de energia de uma rede unidimensional no esquema de zonas (a) estendido; (b) reduzido; (c) periódico.



**Figura 5** (a) Construção no espaço recíproco das primeiras três zonas de Brillouin de uma rede quadrada.  $G_1$ ,  $G_2$  e  $G_3$  são os três vetores mais curtos da rede recíproca. As retas são os bissetores perpendiculares dos três vetores. (b) Quando traçamos todas as retas equivalentes por simetria às três retas que aparecem em (a), obtemos regiões no espaço recíproco que formam as três primeiras zonas de Brillouin. Os números indicam a zona a que as regiões pertencem. No desenho, os números foram ordenados de acordo com o comprimento do vetor  $G$  envolvido na construção do limite externo da região.

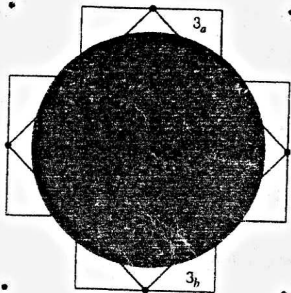
### CONSTRUÇÃO DE SUPERFÍCIES DE FERMI

Considere a rede quadrada da Fig. 5. A equação dos limites das zonas de Brillouin,  $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2 = 0$ , é satisfeita se o vetor  $\mathbf{k}$  termina no plano perpendicular a  $\mathbf{G}$  que passa pelo ponto médio de  $\mathbf{G}$ . A primeira zona de Brillouin da rede quadrada é a região limitada pelos planos bissetores normais de  $G_1$  e dos três vetores da rede recíproca equivalentes por simetria a  $G_1$  na Fig. 5a. Estes quatro vetores da rede recíproca são  $\pm(2\pi/a)\mathbf{k}_x$  e  $\pm(2\pi/a)\mathbf{k}_y$ .

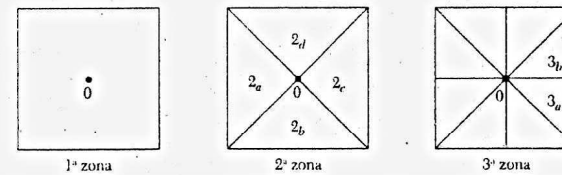
A segunda zona é construída a partir de  $G_2$  e os três vetores equivalentes por simetria a  $G_2$ , e assim por diante. As três primeiras zonas de Brillouin estão representadas na Fig. 5b.

Para determinar os limites de algumas zonas, temos que considerar vetores não-equivalentes da rede recíproca. Assim, por exemplo, os limites da seção  $3_a$  da terceira zona (Fig. 6) são formados pelos planos bissetores normais dos vetores  $(2\pi/a)\mathbf{k}_x$ ,  $(4\pi/a)\mathbf{k}_y$  e  $(2\pi/a)(\mathbf{k}_x + \mathbf{k}_y)$ .

A Fig. 6 mostra a superfície de Fermi da rede quadrada para elétrons livres e uma concentração arbitrária de elétrons. É inconveniente representar regiões da superfície de Fermi que pertencem à mesma zona em diferentes partes do gráfico. É para evitar que isso aconteça que usamos o esquema de zonas reduzido.



**Figura 6** Zonas de Brillouin de uma rede bidimensional quadrada. O círculo é uma superfície de energia constante para elétrons livres e corresponde à superfície de Fermi para um certo valor da concentração de elétrons. A área total da região ocupada por elétrons no espaço recíproco depende apenas da concentração de elétrons e é, portanto, independente da interação dos elétrons com a rede. Por outro lado, a forma da superfície de Fermi depende da interação dos elétrons com a rede e não é um círculo perfeito nas redes reais. Os números que aparecem nas partes da segunda e terceira zona são os mesmos da Fig. 7.



**Figura 7** Mapeamento das três primeiras zonas de Brillouin no esquema de zonas reduzido. As partes da segunda zona que aparecem na Fig. 6 sofrem translações correspondentes a vetores de rede recíproca e se reúnem para formar um quadrado. Um vetor  $\mathbf{G}$  diferente é usado para transladar cada parte de uma zona.

Tomamos o triângulo  $2_a$  e o submetemos a uma translação de um vetor da rede recíproca  $\mathbf{G} = -(2\pi/a)\mathbf{k}_x$ , o que faz com que o triângulo seja deslocado para a primeira zona de Brillouin (Fig. 7). Outros vetores da rede recíproca deslocam os triângulos  $2_b$ ,  $2_c$  e  $2_d$  para a primeira zona, completando o mapeamento da segunda zona no esquema de zonas reduzido. Com isso, as partes da superfície de Fermi que pertencem à segunda zona ficam em partes adjacentes do gráfico, como mostra a Fig. 8.

Quando as partes da superfície da Fermi que pertencem à terceira zona de Brillouin são transferidas para a primeira, as quatro regiões parecem continuar em partes diferentes do gráfico, como mostra a Fig. 8. Entretanto, no esquema de zonas periódico (Fig. 9) as superfícies de Fermi se transformam em rosáceas.

### Elétrons Quase Livres

Como passar das superfícies de Fermi de elétrons livres para as superfícies de elétrons de elétrons quase livres? Podemos esboçar as superfícies de Fermi de elétrons quase livres com base em quatro fatos:

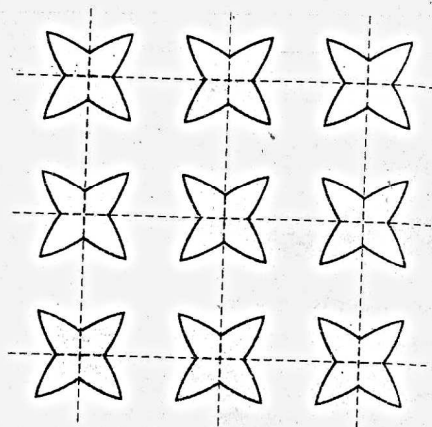
- A interação do elétron com o potencial periódico da rede dá origem a zonas proibidas nos limites das zonas de Brillouin.
- Quase sempre a superfície de Fermi intercepta os limites das zonas perpendicularmente.
- O potencial da rede arredonda os vértices das superfícies de Fermi.
- O volume total contido na superfície de Fermi não depende dos detalhes da interação com a rede, mas depende quase exclusivamente da concentração de elétrons.

Não é possível chegar a conclusões quantitativas sem realizar cálculos matemáticos, mas com base nos fatos mencionados é possível afirmar que as superfícies de Fermi da segunda e terceira zonas de uma rede quadrada como a da Fig. 8 para elétrons quase livres têm o aspecto da Fig. 10.



**Figura 8** A superfície de Fermi de elétrons livres da Fig. 6 no esquema de zonas reduzido. As regiões sombreadas representam estados ocupados por elétrons. Partes da superfície de Fermi se estendem até a segunda, terceira e quarta zonas. A quarta zona não está representada na figura. A primeira zona está totalmente ocupada.



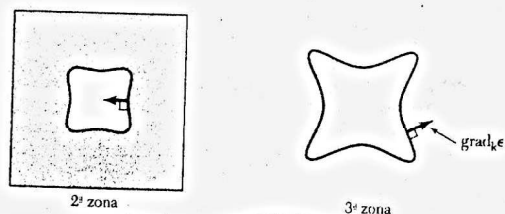


**Figura 9** Superfície de Fermi da terceira zona, no esquema de zonas periódico. A figura foi construída repetindo a terceira zona da Fig. 8.

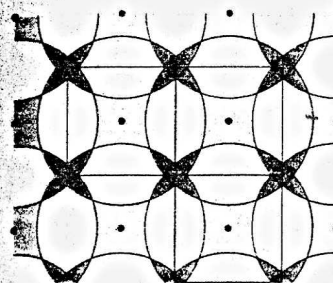
Os esboços das superfícies de Fermi obtidos a partir das superfícies para elétrons livres podem ser muito úteis na prática. As superfícies de Fermi para elétrons livres podem ser construídas usando um método proposto por Harrison (Fig. 11). São determinados os pontos de rede recíproca e uma esfera de elétrons livres de raio apropriado para a concentração de elétrons é traçada com centro em cada um desses pontos. Qualquer ponto do espaço recíproco que esteja no interior de pelo menos uma esfera corresponde a um estado ocupado na primeira zona. Os pontos que estão no interior de pelo menos duas esferas correspondem a estados ocupados da segunda zona, e assim por diante.

Já dissemos que os metais alcalinos são os metais mais simples, com interações fracas entre os elétrons de condução e a rede cristalina. Como os metais alcalinos possuem apenas um elétron de valência por átomo, os limites da primeira zona de Brillouin estão distantes da superfície de Fermi aproximadamente esférica que ocupa metade do volume da zona. Tanto os cálculos como os resultados experimentais mostram que a superfície de Fermi do Na é praticamente esférica e que a superfície de Fermi do Cs é esférica com uma deformação da ordem de 10%.

Nos metais divalentes Be e Mg, os elétrons de condução também interagem fracamente com a rede cristalina e as superfícies de Fermi são aproximadamente esféricas. Entretanto, como nesse caso existem dois elétrons de valência por átomo, a superfície de Fermi envolve um volume duas vezes maior do que no caso dos metais alcalinos. Isto significa que o volume envolvido pela



**Figura 10** Representação qualitativa do efeito de um potencial periódico fraco sobre a superfície de Fermi da Fig. 8. Em um ponto de cada superfície de Fermi está indicado o vetor  $\text{grad}_k e$ . Na segunda zona, a energia aumenta na direção do centro da figura; na terceira zona, a energia aumenta na direção oposta. As regiões sombreadas estão ocupadas por elétrons e correspondem a energias menores que as regiões que não estão sombreadas. Uma superfície de Fermi como a da terceira zona é do tipo elétron, enquanto uma superfície como a da segunda zona é do tipo buraco.



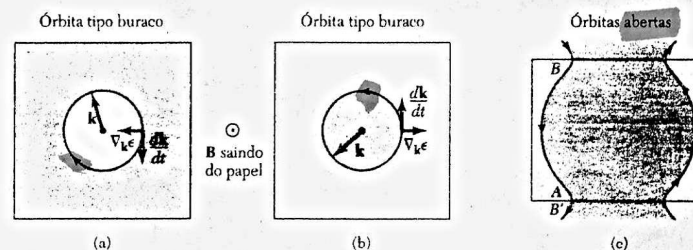
**Figura 11** Construção de Harrison das superfícies de Fermi de elétrons livres da segunda, terceira e quarta zonas de uma rede quadrada. A superfície de Fermi envolve inteiramente a primeira zona, que, portanto, está totalmente ocupada por elétrons.

superfície de Fermi é exatamente igual ao volume da primeira zona de Brillouin; entretanto, como a superfície é esférica, isto significa que a superfície passa dos limites da primeira zona e penetra na segunda zona.

### ÓRBITAS TIPO ELÉTRON, ÓRBITAS TIPO BURACO E ÓRBITAS ABERTAS

De acordo com a Eq. (8.7), na presença de um campo magnético estático os elétrons se movem em trajetórias de energia constante, em um plano perpendicular ao campo magnético **B**. Assim, um elétron na superfície de Fermi descreve uma curva situada inteiramente na superfície de Fermi, já que esta é uma superfície de energia constante. A Fig. 12 mostra três tipos de órbitas que um elétron pode descrever na presença de um campo magnético estático.

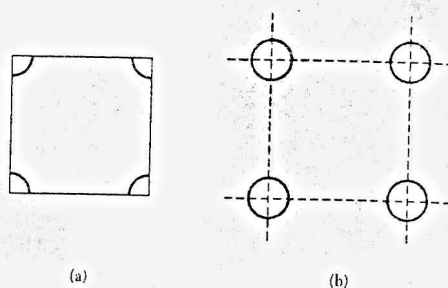
As órbitas mostradas em (a) e (b) são descritas em sentidos opostos. Como partículas de cargas opostas circulam em sentidos opostos na presença de um campo magnético, dizemos que uma das órbitas é **tipo elétron** e a outra é **tipo buraco**. Os elétrons em órbitas **tipo elétron** se movem na presença de um campo magnético, como se tivessem carga positiva. Esta interpretação é semelhante à que foi usada no Capítulo 8, para discutir o movimento dos buracos nos semicondutores.



**Figura 12** Movimento em um campo magnético do vetor de onda de um elétron na superfície de Fermi, em (a) e (b), para superfícies de Fermi topologicamente equivalentes às da Fig. 10. Em (a), o vetor de onda gira no sentido horário; em (b), o vetor de onda gira no sentido anti-horário. O sentido de rotação em (b) é o que esperamos de um elétron livre de carga  $-e$ , os elétrons com menor valor de  $k$  têm menos energia e, portanto, os estados ocupados ficam no interior da superfície de Fermi. Chamamos uma órbita como a que aparece em (b) de **tipo elétron**. O sentido de rotação em (a) é o que esperamos de uma partícula de carga  $+e$ ; por esta razão, dizemos que se trata de uma **órbita tipo buraco**. As órbitas que aparecem em (c) são topologicamente intermediárias entre uma órbita tipo elétron e uma órbita tipo buraco, já que nem incluem estados ocupados nem incluem estados vazios. Uma órbita deste tipo é chamada de **órbita aberta**.



**Figura 13** (a) Estados desocupados nos cantos de uma zona quase cheia, desenhada no esquema de zonas reduzido. (b) No esquema de zonas periódico, as várias partes da superfície de Fermi se unem para formar círculos. Em torno de cada círculo existe uma órbita tipo buraco. Os círculos são todos equivalentes e a densidade de estados é de um círculo único. (As órbitas não precisam ser circunferências: no caso da rede que aparece na figura, é apenas necessário que as órbitas possuam simetria de quarta ordem.)

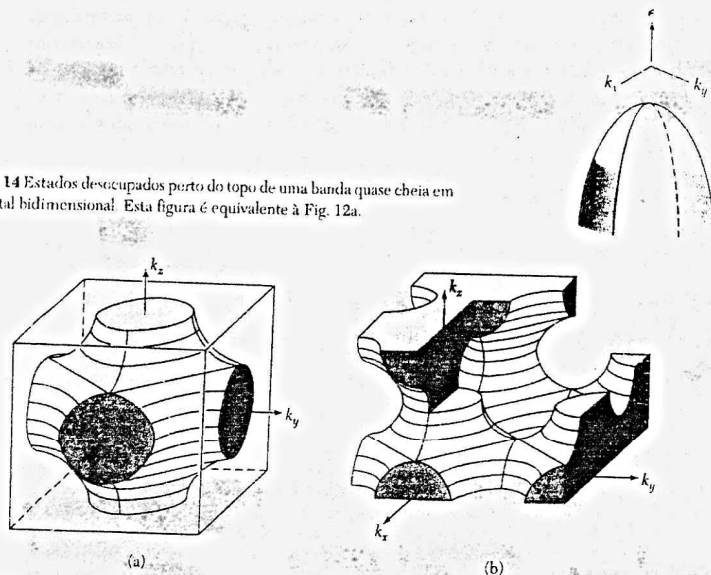


Em (c), a órbita não é fechada; quando a partícula chega ao limite da zona no ponto A, é transferida instantaneamente para o ponto B, que é equivalente a B' porque a diferença entre os dois pontos é um vetor da rede recíproca. Uma órbita deste tipo é chamada de **órbita aberta**. As órbitas abertas são importantes nos estudos de magnetorresistência.

Os estados desocupados perto da borda de uma banda quase cheia dão origem a órbitas do tipo buraco, como as que aparecem nas Figs. 13 e 14. A Fig. 15 mostra uma possível superfície de energia constante em três dimensões.

As órbitas que envolvem estados ocupados são órbitas tipo elétron. As órbitas que envolvem estados vazios são órbitas tipo buraco. As órbitas que passam de uma zona para outra sem se fechar são órbitas abertas.

**Figura 14** Estados desocupados perto do topo de uma banda quase cheia em um cristal bidimensional. Esta figura é equivalente à Fig. 12a.



**Figura 15** Superfície de energia constante na zona de Brillouin de uma rede cúbica simples, supondo que as energias da banda são da forma  $\epsilon_k = -\alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$ . (a) Superfície de energia constante  $\epsilon = -\alpha$ . O volume incluído contém um elétron por célula primitiva. (b) A mesma superfície, no esquema de zonas periódico. A conectividade das órbitas aparece claramente na figura. O leitor seria capaz de identificar órbitas tipo elétron, órbitas tipo buraco e órbitas abertas para um campo magnético aplicado na direção z? (Fonte: A. Sommerfeld e H. A. Bethe.)

## CÁLCULO DAS BANDAS DE ENERGIA

Os físicos E.P. Wigner e F. Seitz, que em 1933 realizaram os primeiros cálculos detalhados das bandas de energia, contam que passaram muitas tardes com as calculadoras manuais da época, experimentando uma função de onda por dia. Neste capítulo, vamos discutir apenas três métodos elementares para calcular as bandas de energia: o método da ligação forte, apropriado para interpolações, o método de Wigner-Seitz, que facilita a visualização e o entendimento das bandas de energia dos metais alcalinos, e o método dos pseudopotenciais, que utiliza a teoria geral discutida no Capítulo 7.

### Método da Ligação Forte

Vamos começar com átomos neutros separados por uma grande distância e observar o que acontece com os níveis de energia dos elétrons quando os átomos se unem para formar um cristal. Considere dois átomos de hidrogênio, cada um com um elétron no estado 1s. A Fig. 16 mostra as funções de onda  $\psi_A$  e  $\psi_B$  dos dois átomos.

Quando os átomos se aproximam, suas funções de onda se superpõem. Considere as combinações  $\psi_A + \psi_B$  e  $\psi_A - \psi_B$ . Nas duas combinações cada elétron é compartilhado pelos dois prótons, mas um elétron no estado  $\psi_A + \psi_B$  tem menor energia do que no estado  $\psi_A - \psi_B$ .

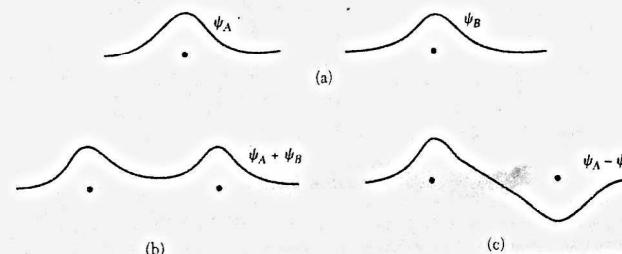
No estado  $\psi_A + \psi_B$ , o elétron passa parte do tempo na região entre os dois prótons e, portanto, é atraído simultaneamente por ambos, o que diminui a energia do sistema. No estado  $\psi_A - \psi_B$ , a probabilidade de que o elétron esteja na região entre os dois prótons é pequena, e esta redução da energia do sistema não acontece.

Quando os dois átomos se aproximam, dois níveis de energia se formam para cada nível do átomo isolado. No caso de  $N$  átomos,  $N$  níveis de energia são formados para cada orbital do átomo isolado (Fig. 17).

Quando os átomos se aproximam, a interação eletrostática entre os íons e os elétrons desdobra os níveis de energia, transformando-os em bandas. Cada estado quântico do átomo livre se transforma em uma banda de energias no cristal. A largura da banda é proporcional à intensidade da interação entre átomos vizinhos.

Também são formadas bandas associadas aos estados  $p, d, \dots$  ( $\ell = 1, 2, \dots$ ) dos átomos livres. Estados degenerados no átomo livre formam bandas diferentes. Cada banda não possui a mesma energia que outra banda para todos os valores do vetor de onda, embora as energias das bandas possam ser iguais para certos valores de  $k$  na zona de Brillouin.

A aproximação que começa com as funções de onda dos átomos livres é conhecida como aproximação de ligação forte ou aproximação LCAO (abreviação de *linear combination of atomic orbitals*, ou seja, combinação linear de orbitais atômicos). A aproximação é bem razoável para os



**Figura 16** (a) Gráfico simplificado das funções de onda dos elétrons de dois átomos de hidrogênio muito afastados. (b) Função de onda do estado fundamental para um afastamento menor. (c) Função de onda do estado excitado.

of este método LCAO é uma maneira de melhorar a dispersão.

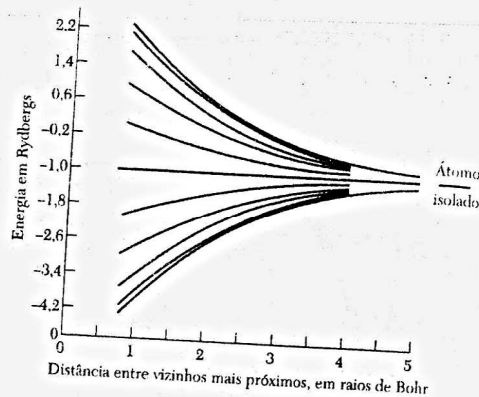


Figura 17 A banda 1s de um anel formado por 20 átomos de hidrogênio; as energias foram calculadas na aproximação da ligação forte usando a integral de superposição da Eq. (9).

elétrons internos dos átomos, mas em geral não proporciona uma boa descrição dos elétrons de condução. É usada principalmente para estudar as bandas d dos metais de transição e as bandas de valência de cristais com a estrutura do diamante e cristais dos gases inertes.

Suponha que o estado fundamental de um elétron que está se movendo no potencial  $U(\mathbf{r})$  de um átomo isolado seja  $\varphi(\mathbf{r})$ , um estado  $s$ . O tratamento das bandas formadas a partir dos níveis atômicos degenerados ( $p, d, \dots$ ) é mais complicado. Se a influência de um átomo sobre o átomo vizinho é pequena, obtemos uma função de onda aproximada para um elétron do cristal através da equação

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_j C_k \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (4)$$

onde o somatório se estende a todos os pontos da rede. Estamos supondo que a base primitiva contém apenas um átomo. Esta função tem a forma de uma função de Bloch (7.7) se  $C_k = N^{-1/2} e^{ik \cdot \mathbf{r}_j}$ , o que nos dá, para um cristal com  $N$  átomos,

$$\psi_k(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_j \exp(ik \cdot \mathbf{r}_j) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (5)$$

Vamos provar que a Eq. (5) é uma função de Bloch. Considere uma translação  $\mathbf{T}$  entre dois pontos da rede:

$$\begin{aligned} \psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{T}) &= N^{-1/2} \sum_j \exp(ik \cdot \mathbf{r}_j) \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{T} - \mathbf{r}_j) = A \exp(ik \cdot \mathbf{T}) \psi_k(\mathbf{r}) \\ &= \exp(ik \cdot \mathbf{T}) N^{-1/2} \sum_j \exp(ik \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{T})) \varphi(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j - \mathbf{T})) \\ &= \exp(ik \cdot \mathbf{T}) \psi_k(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (6)$$

o que é exatamente a condição de Bloch.

Para obter a energia em primeira ordem, calculamos os elementos diagonais da matriz do hamiltoniano do cristal:

$$\epsilon_k = \langle \mathbf{k} | H | \mathbf{k} \rangle = N^{-1} \sum_m \sum_n \exp[ik \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)] \langle \varphi_m | H | \varphi_n \rangle \quad (7)$$

onde  $\varphi_m \equiv \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m)$ . Fazendo  $\rho_m = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j$ , temos:

$$\langle \mathbf{k} | H | \mathbf{k} \rangle = \sum_m \exp(-ik \cdot \rho_m) \int dV \varphi^*(\mathbf{r} - \rho_m) H \varphi(\mathbf{r}) \quad (8)$$

Agora desprezamos todas as integrais da Eq. (8) exceto as que envolvem o mesmo átomo e átomos vizinhos mais próximos, ligados pelo vetor  $\rho$ . Fazendo

$$\int dV \varphi^*(\mathbf{r}) H \varphi(\mathbf{r}) = -\alpha; \quad \int dV \varphi^*(\mathbf{r} - \rho) H \varphi(\mathbf{r}) = -\gamma; \quad (9)$$

a Eq. (7) se torna, supondo que  $\langle \mathbf{k} | \mathbf{k} \rangle = 1$ ,

$$\epsilon_k = \langle \mathbf{k} | H | \mathbf{k} \rangle = -\alpha - \gamma \sum_m \exp(-ik \cdot \rho_m) = \epsilon_k \quad (10)$$

A variação da energia de superposição  $\gamma$  com a distância interatômica  $\rho$  pode ser calculada explicitamente para dois átomos de hidrogênio no estado 1s. Nesse caso, o valor de  $\gamma$  em rydbergs ( $1 \text{ Ry} = me^4/2\hbar^2$ ) é dado por:

$$\gamma(\text{Ry}) = 2(1 + \rho/a_0) \exp(-\rho/a_0), \quad (11)$$

onde  $a_0 = \hbar^2/me^2$ . A energia de superposição diminui exponencialmente com a distância.

No caso de uma estrutura cúbica simples, os vizinhos mais próximos de um átomo situado na origem estão nas posições

$$\rho_n = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a), \quad (12)$$

e, portanto, a Eq. (10) se torna

$$\epsilon_k = -\alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a), \quad \text{em 3D} \quad (13)$$

Assim, as energias estão limitadas a uma banda de largura  $12\gamma$ . A Fig. 15 mostra uma superfície de energia constante. Para  $ka \ll 1$ ,  $\epsilon_k \approx -\alpha - 6\gamma + \gamma k^2 a^2$ . A massa efetiva é  $m^* = \hbar^2/2\gamma a^2$ . Quando a integral de superposição  $\gamma$  é pequena, a banda é estreita e a massa efetiva é grande.

Consideramos um orbital para cada átomo livre e obtivemos uma banda  $\epsilon_k$ . O número de orbitais na banda que corresponde a um nível atômico não-degenerado é  $2N$ , onde  $N$  é o número de átomos. Podemos verificar este fato diretamente: valores de  $\mathbf{k}$  no interior da primeira zona de Brillouin definem funções de onda independentes. Os limites da primeira zona de Brillouin da rede cúbica simples são  $-\pi/a < k_x < \pi/a$ ,  $-\pi/a < k_y < \pi/a$  e  $-\pi/a < k_z < \pi/a$ . O volume da zona é  $8\pi^3/a^3$ . O número de orbitais (contando as duas orientações do spin) é  $2V/a^3$ , onde  $V$  é o volume do cristal e  $1/a^3$  é o número de átomos por unidade de volume. Assim, existem  $2N$  orbitais.

No caso de rede cfc, em que existem 8 vizinhos mais próximos,

$$\epsilon_k = -\alpha - 8\gamma \cos \frac{1}{2} k_x a \cos \frac{1}{2} k_y a \cos \frac{1}{2} k_z a, \quad \text{em 3D} \quad (14)$$

No caso da rede ccc, em que existem 12 vizinhos mais próximos,

$$\epsilon_k = -\alpha - 4\gamma(\cos \frac{1}{2} k_x a \cos \frac{1}{2} k_y a + \cos \frac{1}{2} k_x a \cos \frac{1}{2} k_z a + \cos \frac{1}{2} k_y a \cos \frac{1}{2} k_z a), \quad \text{em 3D} \quad (15)$$

A Fig. 18 mostra uma superfície de energia constante da rede cfc.

### Método de Wigner-Seitz

Wigner e Seitz mostraram que no caso dos metais alcalinos não existe nenhuma incompatibilidade entre as funções de onda dos elétrons de átomos livres e modelo de elétrons quase livres da estrutura de bandas de um cristal. Na maior parte de uma banda, a variação da energia com o vetor de onda é quase idêntica à de um elétron livre. Entretanto, a função de onda de Bloch, ao contrário de uma onda plana, acumula cargas nas proximidades dos íons positivos, como uma função de onda atômica.

Uma função de Bloch satisfaz a equação de onda

$$\left( \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + U(\mathbf{r}) \right) e^{ik \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k e^{ik \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \quad (16)$$

$$H \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r})$$

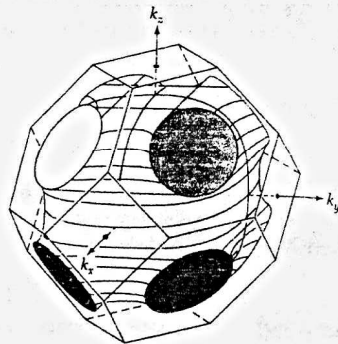


Figura 18 Superfície de energia constante de um cristal com a estrutura cfc, na aproximação da ligação forte. A superfície mostrada na figura é da forma  $\epsilon = -\alpha + 2|\gamma|$ .

Fazendo  $\mathbf{p} = -i\hbar \text{grad}$ , temos:

$$\mathbf{p}^2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla^2 u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} + \mathbf{p}'$$

$$\mathbf{p}^2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (\hbar^2 \mathbf{k}^2) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (2\hbar\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}') u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{p}'^2 u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

e, portanto, a equação de onda (16) pode ser escrita como uma equação para  $u_{\mathbf{k}}$ :

$$\left( \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k})^2 + U(\mathbf{r}) \right) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (17)$$

Em  $\mathbf{k} = 0$  temos  $\psi_0 = u_0(\mathbf{r})$ , onde  $u_0(\mathbf{r})$  tem a periodicidade da rede, é sensível aos íons positivos e perto dos íons se parece com a função de onda do átomo livre.

É muito mais fácil encontrar uma solução para  $\mathbf{k} = 0$  do que para um valor genérico de  $\mathbf{k}$ , já que para  $\mathbf{k} = 0$  uma solução não-degenerada tem a simetria de  $U(\mathbf{r})$ , ou seja, a simetria do cristal. Podemos em seguida usar  $u_0(\mathbf{r})$  para construir a solução aproximada

$$\psi_{\mathbf{k}} = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_0(\mathbf{r}) \quad (18)$$

Esta função tem a forma de uma função de Bloch, mas  $u_0$  não é uma solução exata da Eq. (17);  $u_0$  é uma solução apenas se desprezarmos o termo em  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ . Muitas vezes, este termo é tratado como uma perturbação, como no Problema 8. Este tipo de tratamento é usado principalmente para calcular a massa efetiva  $m^*$  na borda de uma banda.

Como leva em conta o potencial dos íons positivos, a função (18) é uma aproximação muito melhor da função de onda correta do que uma onda plana. A energia da solução aproximada varia com  $\mathbf{k}$  como  $(\hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m)$ , exatamente como uma onda plana, mesmo que a modulação representada por  $u_0(\mathbf{r})$  seja muito forte. Como  $u_0$  é uma solução da equação

$$\left( \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + U(\mathbf{r}) \right) u_0(\mathbf{r}) = \epsilon_0 u_0(\mathbf{r}) \quad (19)$$

o valor esperado da função de onda (18) é  $\epsilon_0 = (\hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m)$ . A função  $u_0(\mathbf{r})$  muitas vezes reflete muito bem a distribuição de cargas dentro da célula primitiva.

Wigner e Seitz propuseram um método simples e preciso para calcular  $u_0(\mathbf{r})$ . A Fig. 19 mostra a função de onda de Wigner-Seitz para  $\mathbf{k} = 0$  na banda de condução 3s do sódio metálico. A função é praticamente constante em 90% do volume do cristal. Nos casos em que as soluções para valores maiores de  $\mathbf{k}$  podem ser aproximadas por  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_0(\mathbf{r})$ , as funções de onda na banda de condução são semelhantes a ondas planas na maior parte do volume do cristal, mas aumentam consideravelmente de amplitude e apresentam uma troca de sinal perto dos íons positivos.

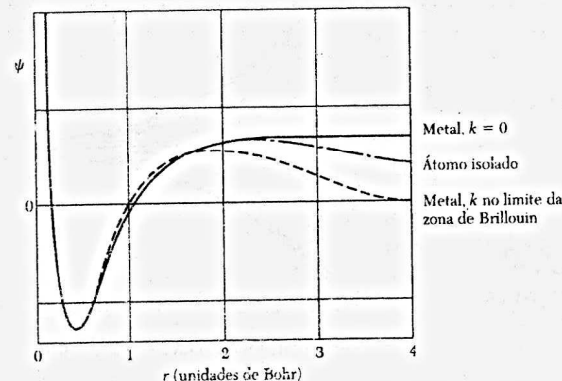


Figura 19 Funções de onda radiais para o orbital 3s de um átomo de sódio isolado e para a banda de condução 3s do sódio. As funções de onda, que não estão normalizadas, foram calculadas integrando a equação de Schrödinger para um elétron no poço de potencial de um íon  $\text{Na}^+$ . No caso do átomo isolado, foi usada a condição de contorno usual,  $\psi(r) \rightarrow 0$  quando  $r \rightarrow \infty$ ; o autovalor de energia é -5,15 eV. A equação de onda para o vetor de onda  $\mathbf{k} = 0$  no metal está sujeita à condição de contorno de Wigner-Seitz de que  $d\psi/dr = 0$  quando  $r$  é o ponto médio entre átomos vizinhos; a energia deste orbital é -8,2 eV, bem menor do que a do átomo isolado. Os orbitais no limite da primeira zona de Brillouin do sódio estão vazios; sua energia é +2,7 eV. (Fonte: E. Wigner e F. Seitz.)

**Energia de Coesão.** A maior estabilidade dos metais simples em relação aos átomos livres é causada pelo fato de que a energia da função de Bloch com  $\mathbf{k} = 0$  é menor do que a dos orbitais de valência dos átomos livres. Este efeito está ilustrado na Fig. 19 para o caso do sódio e na Fig. 20 para o caso de um potencial quadrado. A redução da energia é uma consequência das condições de contorno das funções de onda. A condição de contorno para o átomo livre de Schrödinger é  $\psi(r) \rightarrow 0$  quando  $r \rightarrow \infty$ . No cristal, a função de onda  $u_0(\mathbf{r})$  tem a simetria da rede cristalina e é simétrica em relação a  $r = 0$ . Para isso, a derivada de  $\psi$  deve se anular no ponto médio entre dois átomos da rede.

Aproximando a menor célula de Wigner-Seitz por uma esfera, usamos a condição de contorno de Wigner-Seitz

$$(d\psi/dr)_{r_0} = 0 \quad (20)$$

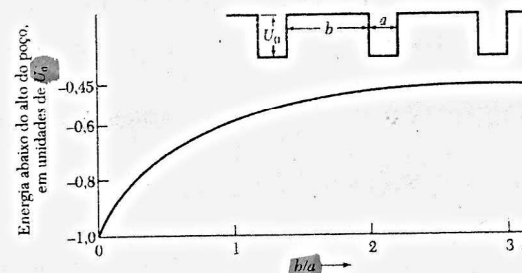


Figura 20 Energia do orbital fundamental ( $\mathbf{k} = 0$ ) de um elétron em um potencial quadrado periódico de profundidade  $U_0 = 2\hbar^2/ma^2$  em função do espaçamento relativo dos poços. O parâmetro  $b/a$  é uma medida do espaçamento relativo dos poços; quanto maior o valor de  $b/a$ , maior a energia. (Cortesia de C. Y. Fong.)



onde  $r_0$  é o raio de uma esfera com o mesmo volume que a célula primitiva da rede. No sódio,  $r_0 = 3,95$  unidades de Bohr, ou  $2,08 \text{ \AA}$ , a metade da distância até o vizinho mais próximo é  $1,86 \text{ \AA}$ . A aproximação esférica é razoável para as estruturas cfc e ccc. A condição de contorno permite que a curvatura da função de onda seja muito menor do que no átomo livre. Uma curvatura menor significa menor energia.

No sódio, os outros orbitais ocupados da banda de condução podem ser representados aproximadamente por funções de onda da forma da Eq. (18), com

$$\psi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_0(\mathbf{r}) ; \quad \epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_0 + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$$

A energia de Fermi do Na a  $300 \text{ K}$  é  $3,1 \text{ eV}$ . A energia cinética média por elétron é  $60\%$  da energia de Fermi, ou  $1,9 \text{ eV}$ . Como  $\epsilon_0 = -8,2 \text{ eV}$  em  $\mathbf{k} = 0$ , a energia média dos elétrons é  $\langle \epsilon_{\mathbf{k}} \rangle = -8,2 + 1,9 = -6,3 \text{ eV}$ , menor, portanto, do que a energia de  $-5,15 \text{ eV}$  do elétron de valência de um átomo de sódio (Fig. 21).

A conclusão, portanto, é a de que o sódio metálico é mais estável do que uma coleção de átomos de sódio em aproximadamente  $1,1 \text{ eV}$ . Este resultado está em boa concordância com o valor experimental de  $1,13 \text{ eV}$ .

### Método dos Pseudopotenciais

As funções de onda dos elétrons de condução em geral variam suavemente na região entre os íons positivos, mas apresentam uma estrutura complicada, com um ou mais nós, nas proximidades dos íons. Este comportamento é ilustrado pelo orbital fundamental do sódio, que aparece na Fig. 19. É interessante encarar os nós da função de onda dos elétrons de condução nas proximidades dos íons positivos como uma consequência da necessidade de que a função seja ortogonal às funções de onda dos elétrons do íon positivo. Toda a estrutura é uma consequência da equação de Schrödinger, mas é fácil ver que precisamos da flexibilidade de dois nós no orbital  $3s$  dos elétrons de condução do Na para que o orbital seja ortogonal, tanto ao orbital  $1s$  dos íons positivos, que não possui nós, como ao orbital  $2s$ , que possui um nó.

Longe dos íons positivos, a energia potencial que age sobre um elétron de condução é relativamente pequena, pois corresponde apenas ao potencial criado pelos íons positivos, que é reduzido consideravelmente pela blindagem eletrostática dos outros elétrons de condução (veja o Capítulo 14). Nesta região, as funções de onda dos elétrons de condução se comportam praticamente como ondas planas.

Se os orbitais dos elétrons de condução nesta região podem ser considerados como ondas planas, a variação da energia com o vetor de onda deve ser dada aproximadamente por  $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$ , como no caso dos elétrons livres. Como, porém, devemos tratar os orbitais nas proximidades dos íons, região em que não se comportam absolutamente como ondas planas?

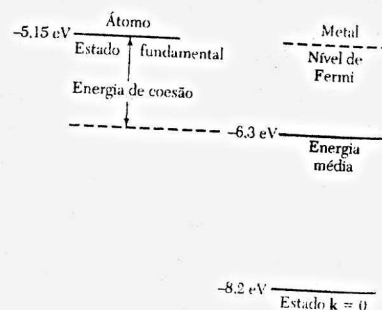


Figura 21 A energia de coesão do sódio é a diferença entre a energia média de um elétron no metal ( $-6,3 \text{ eV}$ ) e a energia do estado fundamental ( $-5,15 \text{ eV}$ ) do elétrons de valência  $3s$  do átomo isolado. As duas energias são medidas em relação a um íon  $\text{Na}^+$  a uma distância infinita de um elétron.

Na verdade, o que se passa nas proximidades dos íons é irrelevante para a variação de  $\epsilon$  com  $\mathbf{k}$ . Lembre-se de que podemos calcular a energia aplicando o operador hamiltoniano a um orbital em qualquer ponto do espaço. Aplicada na região longe dos íons, esta operação dará uma energia praticamente igual à energia dos elétrons livres.

Este argumento leva naturalmente à idéia de que podemos substituir a energia potencial real (e as camadas completas dos átomos) na região próxima dos íons positivos por uma energia potencial efetiva<sup>1</sup> que leve à mesma função de onda longe dos íons que a observada na presença dos íons. Surpreendentemente, o potencial efetivo ou pseudopotencial que satisfaz a esta condição é muito pequeno. Esta conclusão a respeito dos pseudopotenciais em geral é confirmada por muitos resultados experimentais e também por argumentos teóricos. O resultado é conhecido como **teorema do cancelamento**.

O pseudopotencial a ser usado em um problema específico não é único nem exato, mas pode levar a resultados excelentes. No Modelo do Carvão Vazio, ou ECM (do inglês *Empty Core Model*), podemos até mesmo supor que o pseudopotencial não blindado é nulo no interior de uma esfera de raio  $R_c$ :

$$U(r) = \begin{cases} 0 & , \text{ para } r < R_c ; \\ -e^2/r & , \text{ para } r > R_c . \end{cases} \quad (21)$$

Este potencial deve ser blindado da forma descrita no Capítulo 14. Para isso, cada componente  $U(\mathbf{K})$  de  $U(r)$  é dividida pela constante dielétrica  $\epsilon(\mathbf{K})$  do gás de elétrons. Se, apenas para dar um exemplo, usarmos a função dielétrica de Thomas-Fermi (14.33), obteremos o pseudopotencial blindado da Fig. 22a.

Este pseudopotencial é muito mais fraco do que o potencial verdadeiro, mas foi ajustado de tal forma que a função de onda longe dos íons é praticamente igual à função de onda associada ao potencial verdadeiro. Na linguagem da teoria do espalhamento, ajustamos os deslocamentos de fase do pseudopotencial para que sejam iguais aos do potencial verdadeiro.

O cálculo da estrutura de bandas depende apenas das componentes de Fourier do pseudopotencial para vetores da rede recíproca. Em geral, uns poucos valores dos coeficientes  $U(\mathbf{G})$  são suficientes para obter uma estrutura de bandas razoável; veja os pontos da Fig. 22b. Estes coeficientes são às vezes calculados a partir de modelos teóricos para o potencial, e às vezes são obtidos ajustando a estrutura de bandas aos resultados de medidas óticas. Valores razoáveis de  $U(0)$  podem ser estimados teoricamente; no Capítulo 14 veremos [Eq. (14.43)] que para um potencial eletrostático blindado  $U(0) = -\frac{2}{3}\epsilon_F$ .

No Método Empírico dos Pseudopotenciais ou EPM (do inglês *Empirical Pseudopotential Method*), que proporciona excelentes resultados, a estrutura de bandas é calculada usando apenas uns poucos coeficientes  $U(\mathbf{G})$  determinados a partir de ajustes teóricos para resultados de medidas de reflexão e absorção ótica, como será discutido no Capítulo 15. Mapas de densidade de cargas, como o da Fig. 3.11, podem ser plotados a partir das funções de onda geradas pelo EPM. Os resultados concordam muito bem com as medidas de difração de raios X; estes mapas permitem examinar com detalhes as ligações atômicas e prever novas estruturas e compostos.

Os valores dos coeficientes  $U(\mathbf{G})$  determinados pelo EPM muitas vezes são simplesmente a soma das contribuições dos vários tipos de íons presentes. Assim, pode ser possível prever o valor dos coeficientes  $U(\mathbf{G})$  para estruturas inteiramente novas a partir dos resultados obtidos

<sup>1</sup>J.C. Phillips e L. Kleinman. Phys. Rev. **116**, 287 (1959); E. Antoncik, J. Phys. Chem. Solids **10**, 314 (1959). A teoria geral dos pseudopotenciais é discutida em B.J. Austin, V. Heine e L.J. Sham, Phys. Rev. **127**, 276 (1962); veja também o Vol. 24 de *Solid state physics*. A utilidade do modelo do carvão vazio é conhecida há muitos anos; ele remonta a E. Fermi, Nuovo Cimento **2**, 157 (1934); H. Hellmann, Acta Physicochimica URSS **1**, 913 (1935); H. Hellmann e W. Kassatotschkin, J. Chem. Phys. **4**, 324 (1936). Estes últimos escreveram: "Como o campo do íon determinado desta forma é quase plano, é suficiente em primeira aproximação fazer o elétron de valência na rede igual a uma onda plana."



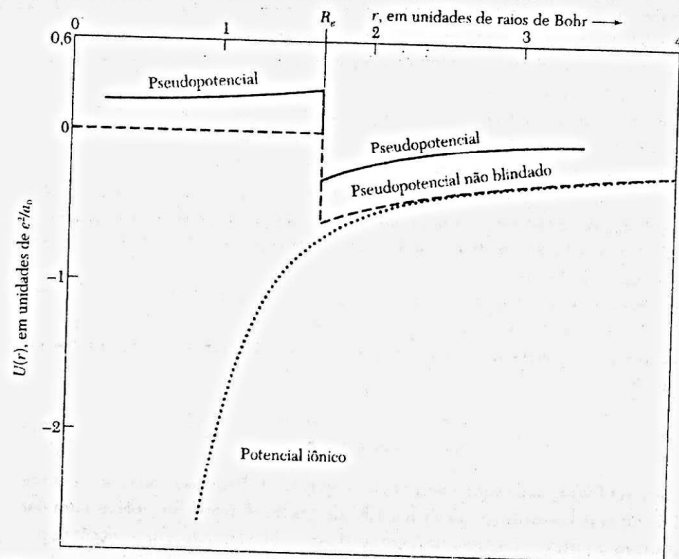


Figura 22a Pseudopotencial do sódio metálico, com base no modelo do caroço vazio, usando a função dielétrica de Thomas-Fermi. Os cálculos foram executados para um raio do caroço vazio  $R_c = 1,66a_0$ , onde  $a_0$  é o raio de Bohr, e para um parâmetro de blindagem  $k_F a_0 = 0,79$ . A linha tracejada mostra o potencial sem blindagem, como o da Eq. (21). A curva pontilhada é o potencial real do caroço; outros valores de  $U(r)$  são -50,4; 11,6 e -4,6, para  $r = 0,15; 0,4$  e  $0,7$ , respectivamente. O potencial real do íon (escolhido para corresponder à energia do átomo isolado) é muito menor do que o pseudopotencial, mais de 200 vezes maior para  $r = 0,15$ .

para estruturas conhecidas. Além disso, a variação de uma estrutura de bandas com a pressão aplicada ao material pode ser determinada teoricamente se for possível estimar, a partir da forma da curva de  $U(r)$ , a influência sobre  $U(\mathbf{G})$  de pequenas variações de  $\mathbf{G}$ .

Muitas vezes é possível calcular a estrutura de bandas, a energia de coesão, a constante de rede e o módulo de elasticidade a partir de primeiros princípios. Nestes cálculos de pseudopotencial *ab initio*, os dados iniciais são o tipo de estrutura cristalina e o número atômico, além de aproximações teóricas confiáveis para os termos de energia de câmbio. Não é a mesma coisa

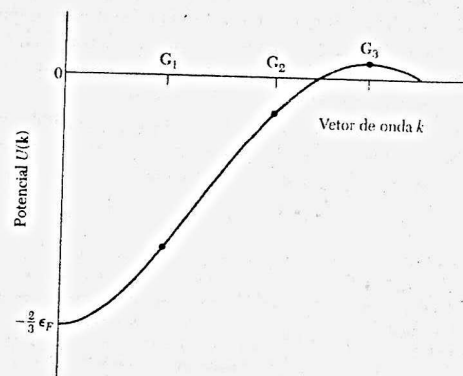


Figura 22b Pseudopotencial típico no espaço recíproco. Os valores de  $U(\mathbf{k})$  para vetores de onda iguais a vetores do espaço recíproco,  $\mathbf{G}$ , estão indicados por pontos. Para valores muito pequenos de  $\mathbf{k}$ , o potencial tende a  $-2/3$  da energia de Fermi, que é o limite para um potencial eletrostático blindado. (Fonte: M.L. Cohen.)

que realizar os cálculos apenas a partir do número atômico, mas é a base mais razoável para um cálculo a partir de primeiros princípios. A tabela a seguir mostra uma comparação entre os resultados teóricos de Yin e Cohen e os resultados experimentais.

	Constante de rede (Å)	Energia de coesão (eV)	Módulo de elasticidade (Mbar)
Silício			
Teórico	5,45	4,84	0,98
Experimental	5,43	4,63	0,99
Germânio			
Teórico	5,66	4,26	0,73
Experimental	5,65	3,85	0,77
Diamante			
Teórico	3,60	8,10	4,33
Experimental	3,57	7,35	4,43

## MÉTODOS EXPERIMENTAIS EM ESTUDOS DE SUPERFÍCIES DE FERMI

Vários métodos experimentais eficazes foram desenvolvidos para a determinação de superfícies de Fermi. Entre estes métodos estão a magnetorresistência, o efeito pelicular anômalo, a ressonância de ciclotron, os efeitos geométricos magnetoacústicos, o efeito Shubnikov-de Haas e o efeito de Haas-van Alphen. Informações adicionais a respeito da distribuição de momentos são fornecidas por aniquilação de pósitrons, espalhamento Compton e o efeito Kohn.

Optemos por discutir um destes métodos com detalhes. Todos os métodos são úteis, mas exigem análises teóricas relativamente complexas. Escolhemos o efeito de Haas-van Alphen, porque revela claramente a periodicidade em  $1/B$  das propriedades de um metal em um campo magnético uniforme.

### Quantização das Órbitas na Presença de um Campo Magnético

O momento  $\mathbf{p}$  de uma partícula em um campo magnético é a soma (Apêndice G) de duas parcelas, o momento cinético  $\mathbf{p}_{\text{cin}} = m\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}$  e o momento do potencial ou momento do campo  $\mathbf{p}_{\text{campo}} = q\mathbf{A}/c$ , onde  $q$  é a carga e  $\mathbf{A}$  é o potencial vetor, relacionado ao campo magnético  $\mathbf{B}$  através da equação  $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$ . O momento total é

$$(\text{CGS}) \quad \mathbf{p} = \mathbf{p}_{\text{cin}} + \mathbf{p}_{\text{campo}} = \hbar\mathbf{k} + q\mathbf{A}/c. \quad (22)$$

No SI, o fator  $c^{-1}$  está ausente.

Adotando a abordagem semiclássica de Onsager e Lifshitz, supomos que as órbitas na presença de um campo magnético são quantizadas pela relação de Bohr-Sommerfeld

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r} = (n + \gamma)2\pi\hbar, \quad (23)$$

onde  $n$  é um número inteiro e  $\gamma$  é uma correção de fase que para elétrons livres tem o valor  $\frac{1}{2}$ . Nesse caso,

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r} = \oint \hbar\mathbf{k} \cdot d\mathbf{r} + \frac{q}{c} \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r}. \quad (24)$$

A equação de movimento de uma partícula de carga  $q$  na presença de um campo magnético é

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{q}{c} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{B} \quad (25a)$$

Integrando a Eq. (25a) em relação ao tempo, temos:

$$\hbar \mathbf{k} = \frac{q}{c} \mathbf{r} \times \mathbf{B},$$

deixando de lado uma constante aditiva que não contribui para o resultado final.

Uma das integrais de linha da Eq. (24) é

$$\oint \hbar \mathbf{k} \cdot d\mathbf{r} = \frac{q}{c} \oint \mathbf{r} \times \mathbf{B} \cdot d\mathbf{r} = -\frac{q}{c} \mathbf{B} \cdot \oint \mathbf{r} \times d\mathbf{r} = -\frac{2q}{c} \Phi, \quad (25b)$$

onde  $\Phi$  é o fluxo magnético contido na órbita no espaço real. Para chegar a este resultado, usamos a seguinte propriedade geométrica:

$$\oint \mathbf{r} \times d\mathbf{r} = 2 \times (\text{área no interior da órbita}).$$

A outra integral de linha do lado direito da Eq. (24) é

$$\frac{q}{c} \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} = \frac{q}{c} \int \text{rot } \mathbf{A} \cdot d\boldsymbol{\sigma} = \frac{q}{c} \int \mathbf{B} \cdot d\boldsymbol{\sigma} = \frac{q}{c} \Phi, \quad (25c)$$

de acordo com o teorema de Stokes, onde  $d\boldsymbol{\sigma}$  é o elemento de área no espaço real. A integral de linha do momento é a soma de (25b) e (25c):

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r} = -\frac{q}{c} \Phi = (n + \gamma) 2\pi\hbar. \quad (26)$$

Este resultado mostra que a órbita de um elétron é quantizada de tal forma que o fluxo que atravessa a órbita é

$$\Phi_n = (n + \gamma) (2\pi\hbar c/e). \quad (27)$$

De acordo com a Eq. (27), o fluxo é quantizado em unidades de  $2\pi\hbar c/e = 4,14 \times 10^{-15}$  gauss-cm<sup>2</sup> ou T-m<sup>2</sup>.

Para discutir o efeito Haas-van Alphen, precisamos conhecer a área da órbita no espaço recíproco. A Eq. (27) permite determinar o fluxo que atravessa a órbita no espaço real. De acordo com a Eq. (25a), um elemento de linha  $d\mathbf{r}$  no plano perpendicular a  $\mathbf{B}$  está relacionado a  $d\mathbf{k}$  através da equação  $d\mathbf{r} = (\hbar c/eB) d\mathbf{k}$  e, portanto, a área  $S_n$  no espaço recíproco está relacionada à área  $A_n$  da órbita no espaço real através da equação

$$A_n = (\hbar c/eB)^2 S_n. \quad (28)$$

Assim, de acordo com a Eq. (27), temos

$$\Phi_n = \left( \frac{\hbar c}{e} \right)^2 \frac{1}{B} S_n = (n + \gamma) \frac{2\pi\hbar c}{e}, \quad (29)$$

e, portanto, a área de uma órbita no espaço recíproco é dada por

$$S_n = (n + \gamma) \frac{2\pi e}{\hbar c} B. \quad (30)$$

Nos experimentos que envolvem a superfície de Fermi, podemos estar interessados em qual deve ser o incremento  $\Delta B$  para que duas órbitas sucessivas na superfície de Fermi,  $n$  e  $n + 1$ , tenham a mesma área no espaço recíproco. De acordo com a Eq. (30), as áreas serão iguais se

$$S \left( \frac{1}{B_{n+1}} - \frac{1}{B_n} \right) = \frac{2\pi e}{\hbar c}, \quad (31)$$

isto nos leva ao importante resultado de que incrementos iguais de  $1/B$  levam a órbitas semelhantes. Esta periodicidade em  $1/B$  é uma característica marcante dos efeitos magnetooscilatórios observados em propriedades dos metais como a resistividade, a susceptibilidade, e a capacidade térmica em baixas temperaturas.

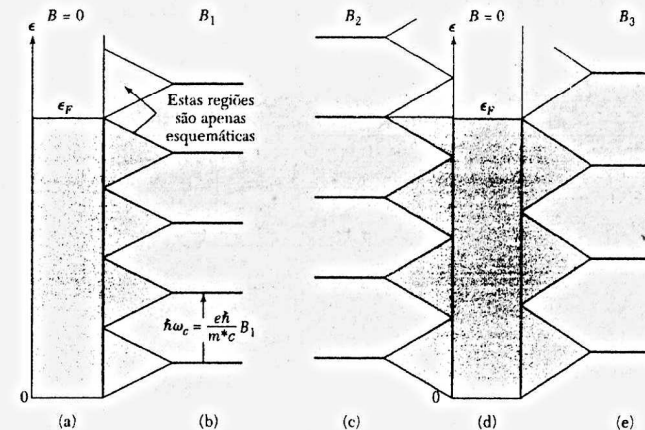
Uma variação contínua do campo magnético produz oscilações na população das órbitas nas proximidades da superfície de Fermi, o que leva a muitos efeitos interessantes. A partir do período das oscilações, é possível reconstituir a superfície de Fermi. O resultado expresso pela Eq. (30) é independente do calibre do potencial vetor usado na expressão (22) para o momento, ou seja, embora  $\mathbf{p}$  não seja invariante em relação ao calibre, o mesmo não se aplica a  $S_n$ . A invariância do calibre será discutida no Capítulo 10 e no Apêndice G.

### O Efeito de Haas-van Alphen

O efeito de Haas-van Alphen é a oscilação do momento magnético de um metal submetido a um campo magnético cuja intensidade varia continuamente. Em geral, o efeito é observado apenas em amostras puras submetidas a campos magnéticos intensos em baixas temperaturas, já que a quantização das órbitas dos elétrons é mascarada por colisões e as oscilações das populações são atenuadas pela transferência para órbitas próximas de elétrons excitados termicamente.

A Fig. 23 mostra uma análise do efeito dHvA no zero absoluto. O spin do elétron é ignorado. O tratamento é para um sistema bidimensional; no caso de um sistema tridimensional, basta multiplicar a função de onda bidimensional por ondas planas da forma  $\exp(ik_z z)$ , supondo que o campo magnético paralelo seja paralelo ao eixo  $z$ . A área de uma órbita no espaço  $k_x, k_y$  é quantizada como na Eq. (30). A área entre órbitas sucessivas é dada por

$$\Delta S = S_n - S_{n-1} = 2\pi e B / \hbar c. \quad (32)$$



**Figura 23** Explicação do efeito de Haas-van Alphen para um gás bidimensional de elétrons na presença de um campo magnético. Os orbitais ocupados do mar de Fermi na ausência de um campo magnético estão representados por um sombreado em a e d. Os níveis de energia na presença de um campo magnético estão indicados em b, c e e. Em b, o campo tem um valor  $B_1$ , tal que a energia total dos elétrons é a mesma que na ausência do campo magnético: o número de elétrons cuja energia aumentou em consequência da quantização introduzida pelo campo magnético é igual ao número de elétrons cuja energia diminuiu. Quando o campo é aumentado para um valor  $B_2 > B_1$ , como em c, a energia total dos elétrons aumenta porque a energia dos elétrons nos níveis superiores aumenta. Quando o valor do campo continua a aumentar, porém, a energia total volta a diminuir; quando o campo atinge o valor  $B_3$ , como em e, a energia é novamente igual à energia para  $B = 0$ . A energia total é mínima em pontos como  $B_1$  e  $B_3$  e máxima em pontos como  $B_2$ .

A área no espaço recíproco ocupada por um orbital, ignorando o spin, é  $(2\pi/L)^2$  para uma amostra quadrada de lado  $L$ . Usando a Eq. (32), descobrimos que o número de orbitais de elétrons livres que se unem para formar um único nível magnético é dado por

$$D = (2\pi eB/\hbar c)(L/2\pi)^2 = \rho B, \quad (33)$$

onde  $\rho = eL^2/2\pi\hbar c$ , como na Fig. 24. Estes níveis magnéticos são chamados de **níveis de Landau**.

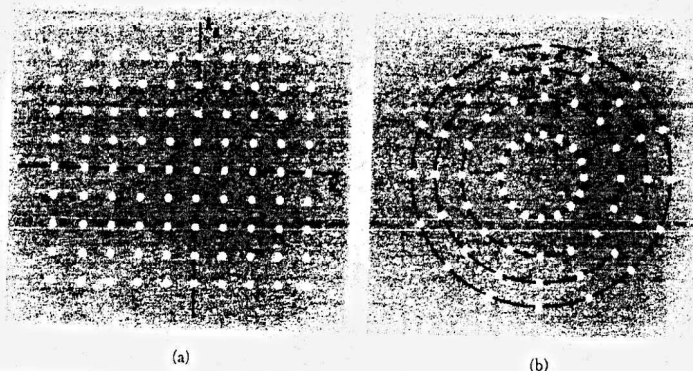
A variação do nível de Fermi com  $B$  é peculiar. Para um sistema com  $N$  elétrons no zero absoluto, os níveis de Landau estão completos, até um número quântico magnético que podemos chamar de  $s$ , onde  $s$  é um número inteiro positivo. O nível seguinte,  $s + 1$ , está apenas parcialmente ocupado; o nível de Fermi está, portanto, neste nível. Quando o campo magnético aumenta, todos os níveis acomodam mais elétrons e, portanto, o número de elétrons no nível  $s + 1$  diminui. Quando o nível  $s + 1$  fica totalmente visível, o nível de Fermi salta bruscamente para o nível  $s$ .

A transferência de elétrons para um nível de Landau de menor energia acontece porque a degeneração  $D$  dos níveis aumenta à medida que  $B$  aumenta, como mostram a Eq. (33) e a Fig. 25. Para certos valores de  $B$ , o número quântico do nível mais alto ocupado diminui abruptamente de uma unidade. Para estes campos magnéticos críticos  $B_s$ , nenhum nível está parcialmente ocupado no zero absoluto e, portanto,

$$s\rho B_s = N. \quad (34)$$

O número de níveis ocupados multiplicado pela degeneração para  $B = B_s$  deve ser igual ao número de elétrons  $N$ .

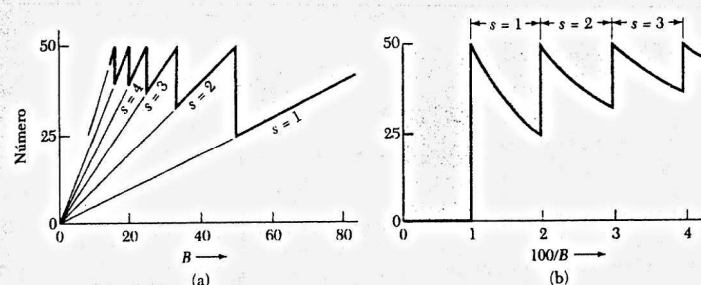
Para mostrar que a energia varia periodicamente com  $B$ , usamos o fato de que a energia do nível de Landau de número quântico magnético  $n$  é dada por  $E_n = (n - \frac{1}{2})\hbar\omega_c$ , onde  $\omega_c = eB/m^*c$  é a frequência de ciclotron. Este resultado é uma consequência direta da analogia entre



**Figura 24** (a) Orbitais permitidos em duas dimensões na ausência de um campo magnético. (b) Na presença de um campo magnético, os pontos que representam os orbitais de elétrons livres formam circunferências no antigo plano  $k_x k_y$ . As circunferências sucessivas correspondem a valores sucessivos do número quântico  $n$  na expressão da energia,  $(n - \frac{1}{2})\hbar\omega_c$ . A área entre circunferências sucessivas é

$$\pi\Delta(k^2) = 2\pi k(\Delta k) = (2\pi n/\hbar^2) \Delta\epsilon = 2\pi n\omega_c/\hbar - 2\pi eB/\hbar c.$$

A posição angular dos pontos não tem nenhum significado físico. O número de orbitais em uma circunferência é constante e é igual à área entre circunferências sucessivas multiplicada pelo número de orbitais por unidade de área em (a),  $(2\pi eB/\hbar c)(L/2\pi)^2 = L^2 eB/2\pi\hbar c$ , ignorando o spin dos elétrons.



**Figura 25** (a) A linha grossa mostra o número de partículas em níveis que estão totalmente ocupados na presença de um campo magnético  $B$ , para um sistema bidimensional com  $N = 50$  e  $\rho = 0,50$ . A área sombreada mostra o número de partículas em níveis parcialmente ocupados. O valor de  $s$  indica o número quântico do nível mais alto que está totalmente ocupado. Assim, para  $B = 40$  temos  $s = 2$ ; os níveis  $n = 1$  e  $n = 2$  estão totalmente ocupados e existem 10 partículas no nível  $n = 3$ . Para  $B = 50$ , o nível  $s = 3$  está vazio. (b) A periodicidade em  $1/B$  se torna evidente quando os mesmos pontos são plotados em função de  $1/B$ .

as órbitas de ressonância de ciclotron e o oscilador harmônico simples, mas desta vez é mais conveniente iniciar a contagem em  $n = 1$ , em vez de em  $n = 0$ .

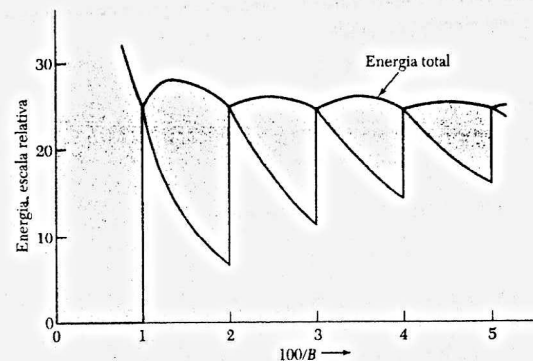
A energia total dos elétrons em níveis totalmente ocupados é

$$\sum_{n=1}^s D\hbar\omega_c(n - \frac{1}{2}) = \frac{1}{2}D\hbar\omega_c s^2, \quad (35)$$

onde  $D$  é o número de elétrons em cada nível. A energia total dos elétrons no nível parcialmente ocupado  $s + 1$  é

$$\hbar\omega_c(s + \frac{1}{2})(N - sD), \quad (36)$$

onde  $sD$  é o número de elétrons nos níveis totalmente ocupados. A Fig. 26 mostra a energia total dos  $N$  elétrons, que é a soma de (35) e (36), em função do inverso de  $B$ .



**Figura 26** A curva de cima corresponde à energia total dos elétrons em função de  $1/B$ . As oscilações da energia  $U$  podem ser detectadas através da medição do momento magnético, que é dado por  $-\partial U/\partial B$ . As propriedades térmicas e de transporte do metal também oscilam quando orbitais sucessivos ultrapassam o nível de Fermi com a redução do campo magnético. A região sombreada da figura mostra a contribuição para a energia de níveis parcialmente ocupados. Os parâmetros para esta figura são os mesmos da Fig. 25 e as unidades de  $B$  foram escolhidas de tal forma que  $B = \hbar\omega_c$ .



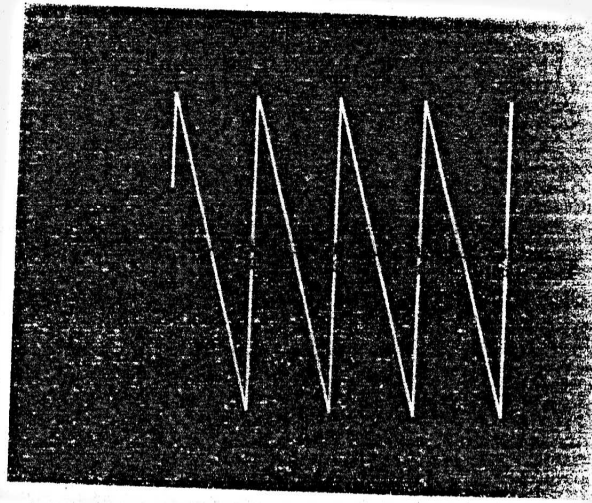


Figura 27 No zero absoluto, o momento magnético é dado por  $-\partial U/\partial B$ . A energia da Fig. 26 leva ao momento magnético plotado na figura, uma função periódica de  $1/B$ . Em amostras impuras, as oscilações são menos visíveis, porque os níveis de energia não são tão bem definidos.

O momento magnético  $\mu$  de um sistema no zero absoluto é dado por  $\mu = -\partial U/\partial B$ . Neste caso, o momento é uma função oscilatória de  $1/B$ , como mostra a Fig. 27. É esta oscilação do momento magnético do gás de Fermi em baixas temperaturas que é chamada de efeito de Haas-van Alphen. De acordo com a Eq. (31), as oscilações ocorrem a intervalos iguais de  $1/B$  tais que

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar c S}, \quad (37)$$

onde  $S$  é a órbita extrema (veja mais adiante) da superfície de Fermi normal à direção de  $B$ . A partir de medições de  $\Delta(1/B)$ , é possível deduzir as áreas extremas correspondentes e, assim, conhecer melhor a forma e o tamanho da superfície de Fermi.

**Órbitas Extremas.** Existe uma sutileza na interpretação do efeito dHvA. Para uma superfície de Fermi de forma arbitrária, as seções para diferentes valores da componente de  $k$  na direção do campo magnético,  $k_B$ , possuem diferentes períodos. A resposta é a soma das contribuições de todas as seções, mas a resposta dominante é a que está associada às órbitas cujos períodos são estacionários em relação a pequenas variações de  $k_B$ . Órbitas deste tipo recebem o nome de **órbitas extremas**. Na Fig. 28, por exemplo, o período de ciclotron observado experimentalmente é praticamente igual ao período associado à seção  $AA'$ .

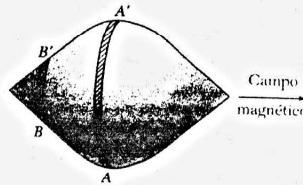


Figura 28 As órbitas da seção  $AA'$  são órbitas extremas: o período de ciclotron é aproximadamente constante para uma extensão razoável da superfície de Fermi. Em outras seções, como  $BB'$ , a variação do período com o valor de  $k_B$  é muito mais acentuada.

A afirmação do parágrafo anterior pode ser demonstrada matematicamente, mas a prova não será apresentada neste livro. Trata-se basicamente de uma questão de cancelamento; as contribuições das órbitas não-extremas têm fases diferentes e se cancelam, mas perto das órbitas extremas as fases variam muito pouco, e por isso as contribuições dessas órbitas se reforçam. Isto faz com que sejam observadas ressonâncias, mesmo no caso de superfícies de Fermi de formas complicadas, já que os experimentos privilegiam as órbitas extremas.

**A Superfície de Fermi do Cobre.** A superfície de Fermi do cobre (Fig. 29) é decididamente não-esférica: oito pescoços fazem contato com as faces hexagonais da primeira zona de Brillouin da rede cfc. A concentração de elétrons em um metal monovalente com a estrutura cfc é  $n = 4/a^3$ ; existem quatro elétrons em um cubo de volume  $a^3$ . O raio de uma esfera de Fermi de elétrons livres é

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = (12\pi^2/a^3)^{1/3} \approx (4,90/a), \quad (38)$$

e o diâmetro é  $9,80/a$ .

A menor distância entre pontos opostos da zona de Brillouin (a distância entre as faces hexagonais) é  $(2\pi a)(3)^{1/2} = 10,88a$ , um pouco maior do que o diâmetro da esfera de elétrons livres. Assim, a esfera não toca o limite da zona, mas sabemos que a presença de um limite de zona tende a diminuir a energia da banda perto do limite. Assim, é natural que a superfície de Fermi forme um pescoço nas proximidades das faces mais próximas (as faces hexagonais) da zona (Figs. 18 e 29).

Como as faces quadradas da zona estão mais distantes, com uma separação de  $12,57/a$ , a superfície de Fermi não forma um pescoço nas proximidades destas faces.

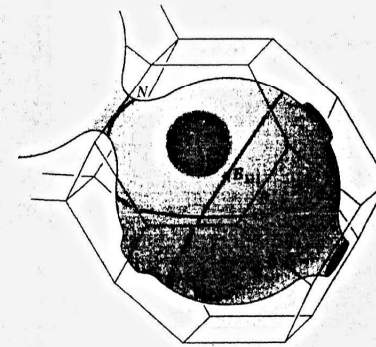


Figura 29 Superfície de Fermi do cobre, segundo Pippard. A primeira zona de Brillouin da estrutura cfc é o octaedro truncado da Fig. 2.15. A superfície de Fermi intercepta o limite da primeira zona de Brillouin no entorno do centro das faces hexagonais, que corresponde às direções  $[111]$  no espaço recíproco. A figura mostra dois orbitais extremos do tipo "barriga" ( $B_{111}$  e  $B_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$ ) e um orbital extremo tipo "pescoço" ( $N$ ).

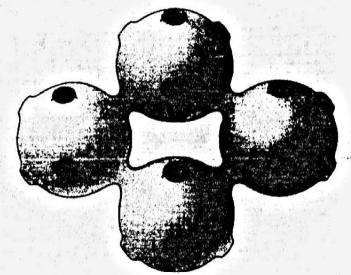


Figura 30 Órbita tipo "osso de cachorro" de um elétron na superfície de Fermi do cobre ou do ouro na presença de um campo magnético. A órbita é classificada como sendo do tipo buraco, porque a energia no interior da órbita é maior do que no exterior.



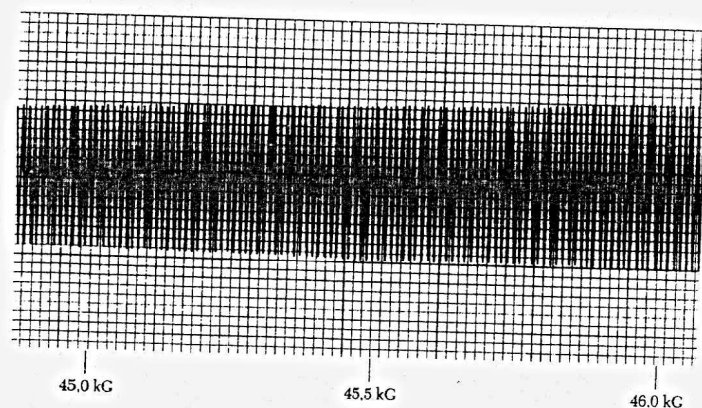
**EXEMPLO: A Superfície de Fermi do Ouro.** De acordo com o físico D. Shoenberg, no caso do ouro, o momento magnético tem um período de  $2 \times 10^{-9}$  gauss $^{-1}$  para a maioria das orientações do campo magnético. Este período corresponde a uma órbita extrema de área

$$S = \frac{2\pi e \hbar c}{\Delta(1/B)} = \frac{9,55 \times 10^7}{2 \times 10^{-9}} \approx 4,8 \times 10^{16} \text{ cm}^2.$$

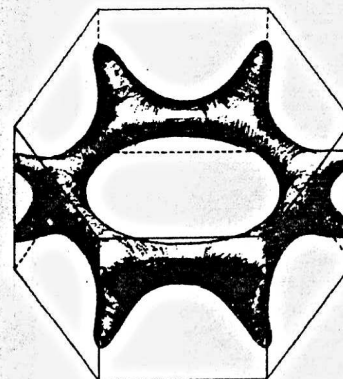
De acordo com a Tabela 6.1, temos  $k_F = 1,2 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$  para uma esfera de elétrons livres no ouro, ou uma área extrema de  $4,5 \times 10^{16} \text{ cm}^2$ , o que está de acordo com os resultados experimentais. Os períodos observados por Shoenberg são  $2,05 \times 10^{-9}$  gauss $^{-1}$  e  $1,95 \times 10^{-9}$  gauss $^{-1}$ . Na direção [111] do ouro, um período maior, de  $6 \times 10^{-9}$  gauss $^{-1}$ , também é observado, correspondendo a uma área orbital de  $1,6 \times 10^{17} \text{ cm}^2$ . Esta é a órbita do "pescoço", indicada pela letra N na Fig. 29. A Fig. 30 mostra outra órbita extrema, a órbita "osso de cachorro"; a área desta órbita no Au é cerca de 40% da área das órbitas das "barrigas". A Fig. 31 mostra um resultado experimental. Para fazer os cálculos no SI, omite o fator  $c$  na expressão de  $S$  e use como período  $2 \times 10^{-5}$  tesla $^{-1}$ .

No alumínio, a esfera de Fermi de elétrons livres ocupa toda a primeira zona e parte da segunda e terceira zonas, como mostra a Fig. 1. A superfície de Fermi na terceira zona é bastante complexa, embora seja feita apenas de certos pedaços da superfície da esfera de elétrons livres. A esfera de elétrons livres chega a ocupar pequenas regiões da quarta zona, mas quando o potencial da rede é levado em consideração, os estados da quarta zona ficam todos vazios e os elétrons que ocupavam esses estados são transferidos para a terceira zona. Os aspectos gerais da superfície de Fermi teórica do alumínio são confirmados pelos experimentos. A Fig. 32 mostra parte da superfície de Fermi de elétrons livres do magnésio.

**Ruptura Magnética.** Quando são submetidos a campos magnéticos muito intensos, os elétrons se movem em órbitas de partículas livres, as órbitas circulares de ciclotron da Fig. 33a. Nesse caso, as forças magnéticas são dominantes e o potencial da rede cristalina constitui apenas uma pequena perturbação. Neste limite, a classificação dos orbitais em bandas pode ter pouca importância. Por outro lado, sabemos que para campos magnéticos pequenos o movimento é



**Figura 31** Efeito de Haas-van Alphen no ouro, com  $B \parallel [100]$ . As oscilações estão associadas à órbita "osso de cachorro" da Fig. 30. O sinal é proporcional à segunda derivada do momento magnético em relação ao campo. Os resultados foram obtidos por uma técnica de modulação do campo com um solenóide supercondutor de alta homogeneidade a uma temperatura de aproximadamente 1,2 K. (Cortesia de I.M. Templeton.)

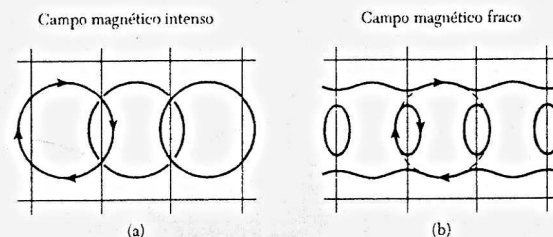


**Figura 32** Parte da superfície de Fermi de elétrons livres do magnésio, segundo L.M. Falicov. (Desenho de Marta Puebla.)

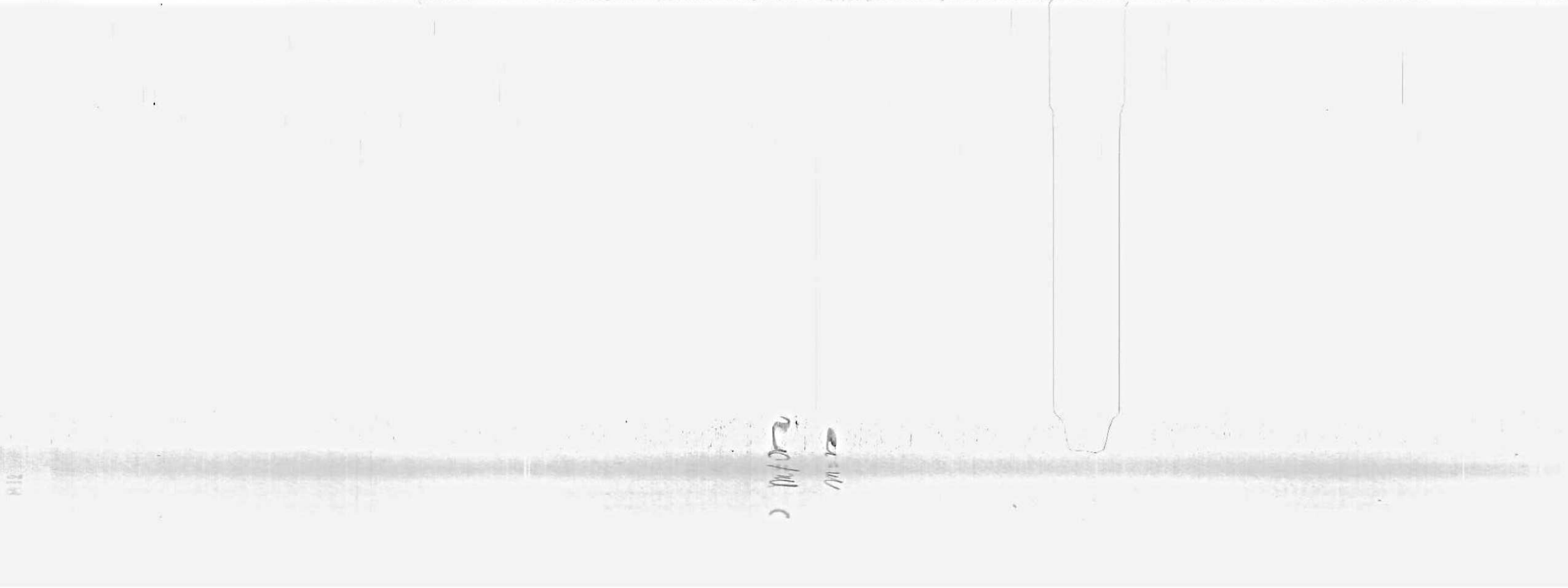
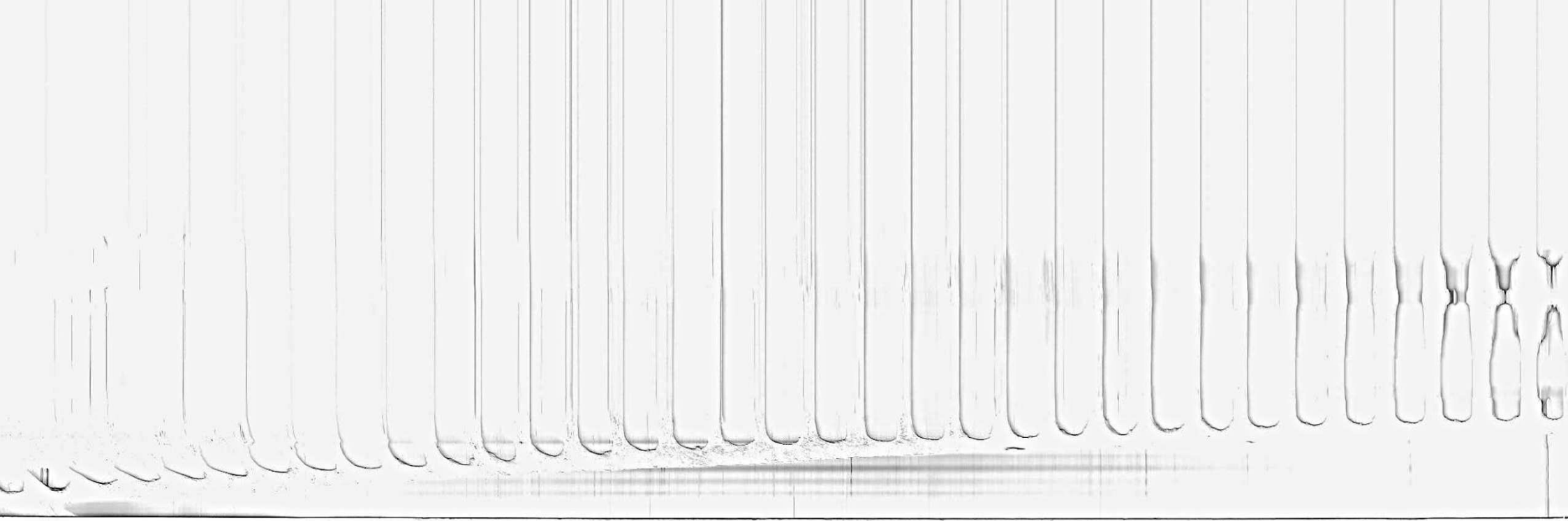
descrito pela Eq. (8.7) com a estrutura de bandas  $\epsilon_k$  que existiria se o campo magnético não estivesse presente.

A modificação da estrutura de bandas que ocorre quando um metal é submetido a um campo magnético suficientemente intenso é conhecida como ruptura magnética. Como mostra a Fig. 33, a passagem para o regime de campos magnéticos intensos pode mudar drasticamente a conectividade das órbitas. A ruptura magnética pode ser revelada por propriedades físicas como a magnetorresistência, que são muito sensíveis à conectividade. A condição para que haja ruptura magnética é  $\hbar\omega_c \epsilon_F > E_g^2$ , aproximadamente, onde  $\epsilon_F$  é a energia de Fermi dos elétrons livres e  $E_g$  é a largura da banda proibida. Esta condição é muito menos drástica, especialmente em metais com bandas proibidas estreitas, que a condição intuitiva de que o desdobramento magnético  $\hbar\omega_c$  deve ser maior do que a largura da banda proibida.

Bandas proibidas estreitas são encontradas em metais de estrutura hexagonal compacta, nos quais a distância entre as faces hexagonais da zona seria nula, se não fosse o pequeno desdobramento introduzido pela interação spin órbita. No Mg, este desdobramento é da ordem de  $10^{-3}$  eV; para esta largura da banda proibida e  $\epsilon_F \sim 10$  eV, a condição de ruptura magnética é  $\hbar\omega_c > 10^{-5}$  eV, ou  $B > 1000$  G.



**Figura 33** Ruptura da estrutura de bandas por um campo magnético intenso. As linhas retas mostram os limites das zonas de Brillouin. As órbitas de elétrons isolados (a) observadas em campos magnéticos intensos se tornam órbitas abertas na primeira banda e órbitas do tipo elétron na segunda banda (b) quando o campo magnético é reduzido.



## RESUMO

- Superfície de Fermi é a superfície do espaço recíproco de energia constante igual a  $\epsilon_F$ . A superfície de Fermi separa os estados ocupados dos espaços vazios no zero absoluto. A forma da superfície de Fermi em geral é mais fácil de visualizar no esquema de zonas reduzido, mas a conectividade das zonas é mais clara no esquema de zonas periódico.
- Uma banda de energia é um ramo da superfície de  $\epsilon_k$  em função de  $\mathbf{k}$ .
- A coesão de metais simples é explicada pela redução da energia da banda de condução com  $\mathbf{k} = 0$  quando as condições de contorno de Schrödinger são substituídas pelas condições de contorno de Wigner-Seitz.
- A periodicidade do efeito de Haas-van Alphen é uma medida da área  $S$  das órbitas extremas no espaço recíproco, em um plano perpendicular ao campo magnético aplicado  $\mathbf{B}$ :

(CGS)

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{hcS}$$

## Problemas

- Zonas de Brillouin de uma rede retangular.** Faça um desenho das duas primeiras zonas de Brillouin de uma rede bidimensional retangular primitiva com eixos  $a$  e  $b = 3a$ .
- Zona de Brillouin de uma rede retangular.** Um metal bidimensional possui um átomo monovalente por célula primitiva retangular com  $a = 2 \text{ \AA}$  e  $b = 4 \text{ \AA}$ . (a) Desenhe a primeira zona de Brillouin, indicando as dimensões em  $\text{cm}^{-1}$ . (b) Calcule o raio da esfera de Fermi de elétrons livres, em  $\text{cm}^{-1}$ . (c) Desenhe esta esfera na mesma escala que o desenho da primeira zona de Brillouin. Faça outro desenho, para mostrar os dois primeiros períodos da banda de elétrons livres no esquema de zonas periódico para as duas primeiras bandas de energia. Suponha que existe uma banda proibida estreita no limite da primeira zona.
- Estrutura hexagonal compacta.** Considere a primeira zona de Brillouin de um cristal, com uma rede hexagonal simples em três dimensões, com constantes de rede  $a$  e  $c$ . Seja  $\mathbf{G}$  o vetor mais curto da rede recíproca paralelo ao eixo  $c$  da rede cristalina. (a) Mostre que para uma estrutura hexagonal compacta a componente de Fourier  $U(\mathbf{G}_c)$  do potencial cristalino  $U(\mathbf{r})$  é zero. (b) A componente de Fourier  $U(2\mathbf{G}_c)$  também é zero? (c) Por que é possível, em princípio, que exista um isolante feito de átomos divalentes localizados nos pontos de uma rede hexagonal simples? (d) Por que não é possível que exista um isolante feito de átomos monovalentes localizados nos pontos de uma rede hexagonal compacta?
- Zonas de Brillouin de um metal divalente bidimensional.** Um metal bidimensional com uma rede cristalina quadrada possui dois elétrons de condução por átomo. Na aproximação de elétrons quase livres, faça um gráfico detalhado das superfícies de energia constantes para elétrons e para buracos. No caso dos elétrons, escolha um esquema de zonas, tal que a superfície de Fermi forme uma figura fechada.
- Órbitas abertas.** Uma órbita aberta em um metal tetragonal monovalente liga faces opostas do limite de uma zona de Brillouin. As faces estão separadas em uma distância  $G = 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ . Um campo magnético  $B = 10^3 \text{ gauss} = 10^{-1} \text{ tesla}$  é aplicado perpendicularmente ao plano da órbita aberta. (a) Qual é a ordem de grandeza do período do movimento no espaço recíproco? Suponha que  $v = 10^8 \text{ cm/s}$ . (b) Descreva o movimento de um elétron nesta órbita, na presença do campo magnético, no espaço real.
- Energia de coesão de um potencial quadrado.** (a) Determine uma expressão para a energia de ligação, em uma dimensão, de um elétron em um poço quadrado de profundidade  $U_0$  e largura  $a$ . (Este é um dos primeiros problemas propostos nos cursos introdutórios de mecânica quântica.) Suponha que a solução é simétrica em relação ao ponto médio do poço. (b) Determine o valor numérico da energia de ligação para o caso especial em que  $|U_0| = 2\hbar^2/ma^2$  e compare o resultado com o limite apropriado da Fig. 20. Neste limite de poços muito afastados entre si, a largura da banda tende a zero e, portanto, a energia para  $k = 0$  tende a se tornar igual à energia para todos os outros valores de  $k$  na banda de menor energia. Outras bandas, neste limite, são formadas a partir de estados excitados do elétron.

- Período de de Haas-van Alphen do potássio.** (a) Calcule o período  $\Delta(1/B)$  esperado para os elétrons de condução do potássio no modelo de elétrons livres. (b) Qual é a área no espaço real da órbita extrema para  $B = 10 \text{ kG} = 1 \text{ T}$ ? O mesmo período se aplica a oscilações da resistividade elétrica, conhecidas como efeito Shubnikov-de Haas.
- Cálculo da energia na borda da banda usando teoria das perturbações.** Considere um orbital não degenerado  $\psi_{n0}$  em  $\mathbf{k} = 0$  na banda  $n$  de um cristal cúbico. Use a teoria das perturbações de segunda ordem para mostrar que

$$\epsilon_n(\mathbf{k}) = \epsilon_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_j \frac{|(n0|\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}|j0)|^2}{\epsilon_n(0) - \epsilon_j(0)}, \quad (39)$$

onde o somatório se estende a todos os outros orbitais  $\psi_k$  em  $\mathbf{k} = 0$ . A massa efetiva neste ponto é

$$\frac{m}{m^*} \approx 1 + \frac{2}{m} \sum_j \frac{|(n0|\mathbf{p}|j0)|^2}{\epsilon_n(0) - \epsilon_j(0)}. \quad (40)$$

A massa na borda da banda de condução em um semiconductor de banda proibida estreita é muitas vezes dominada pelo efeito da banda de valência, caso em que

$$\frac{m}{m^*} \approx \frac{2}{mE_g} \sum_v |c| \mathbf{p}|v\rangle|^2, \quad (41)$$

onde o somatório se estende a todas as bandas de valência;  $E_g$  é a largura da banda proibida. Para os mesmos valores dos elementos de matriz, quanto menor a banda proibida, menor a massa efetiva.

- Funções de Wannier.** As funções de Wannier de uma banda são definidas em termos das funções de Bloch da mesma banda através das equações

$$w(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (42)$$

onde  $\mathbf{r}_n$  é um ponto da rede cristalina. (a) Prove que as funções de Wannier para diferentes pontos da rede são ortogonais:

$$\int dV w^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) w(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) = 0, \quad n \neq m.$$

Esta propriedade de ortogonalidade faz com que estas funções muitas vezes sejam mais úteis que orbitais atômicos associados a diferentes pontos da rede, já que os últimos em geral não são ortogonais. (b) As funções de Wannier possuem picos nas posições dos pontos da rede. Mostre que para  $\psi_k = N^{-1/2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_0(\mathbf{r})$ , a função de Wannier é

$$w(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) = u_0(\mathbf{x}) \frac{\sin \pi(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n)/a}{\pi(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n)/a} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}}$$

para  $N$  átomos de uma rede unidimensional com constante de rede  $a$ .

- Órbitas abertas e magnetorresistência.** Consideramos a magnetocondutividade (e seu inverso, a magnetorresistência) de elétrons livres no Problema 6.9 e a de elétrons e buracos no Problema 8.5. Em alguns cristais, a magnetorresistência tende à saturação, a não ser para orientações especiais do campo magnético. Uma órbita aberta transporta corrente elétrica apenas em uma direção do plano normal ao campo magnético; estes portadores não são afetados pelo campo. No arranjo da Fig. 6.14, suponha que as órbitas abertas sejam paralelas a  $k_x$ ; no espaço real, a corrente associada a estas órbitas é paralela ao eixo  $y$ . Seja  $\sigma_{yy} = s\sigma_0$  a condutividade das órbitas abertas; isto define a constante  $s$ . O tensor magnetocondutividade no limite de altos campos magnéticos  $\omega_c \tau \gg 1$  é

$$\sigma_0 \begin{pmatrix} Q^{-2} & -Q^{-1} & 0 \\ Q^{-1} & s & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

onde  $Q = \omega_c \tau$ . (a) Mostre que o campo Hall é  $E_y = -E_x/Q$ . (b) Mostre que a resistividade efetiva na direção  $x$  é  $\rho = (Q^2/\sigma_0)[s/(s+1)]$  e, portanto, a resistividade não satura, mas aumenta proporcionalmente a  $B^2$ .

\*Este problema é relativamente difícil.

11. **Níveis de Landau.** O potencial vetor de um campo magnético uniforme  $B\hat{z}$  é  $\mathbf{A} = -By\hat{x}$  no calibre de Landau. O hamiltoniano de um elétron livre sem levar em conta o spin é

$$H = -(\hbar^2/2m)(\partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2) + (1/2m)[-i\hbar\partial/\partial x - eyB/c]^2.$$

Estamos interessados em uma autofunção da equação de onda  $H\psi = \epsilon\psi$  da forma

$$\psi = \chi(y) \exp[i(k_x x + k_z z)].$$

- (a) Mostre que  $\chi(y)$  satisfaz a equação

$$(\hbar^2/2m)d^2\chi/dy^2 + [\epsilon - (\hbar^2 k_z^2/2m) - \frac{1}{2}m\omega_c^2(y - y_0)^2]\chi = 0,$$

onde  $\omega_c = eB/mc$  e  $y_0 = \hbar k_x / eB$ . (b) Mostre que esta é a equação de onda de um oscilador harmônico de frequência  $\omega_c$  e que os níveis de energia deste oscilador são dados por

$$\epsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c + \hbar^2 k_z^2/2m.$$

# 10

## Supercondutividade

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O fenômeno da supercondutividade

Destruição da supercondutividade por campos magnéticos

O efeito Meissner

Capacidade térmica

Banda proibida

Consequências da existência de uma banda proibida

O efeito isotópico

### RESULTADOS TEÓRICOS

Termodinâmica da transição supercondutora

A equação de London

Comprimento de coerência

A teoria BCS

O estado fundamental na teoria BCS

Quantização do fluxo magnético em um anel supercondutor

Duração das correntes persistentes

Supercondutores tipo II

O estado de vórtices

Estimativas de  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$

Tunelamento de uma partícula isolada

Tunelamento de Josephson

Efeito Josephson contínuo

Efeito Josephson alternado

Interferência quântica macroscópica

### SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA

### RESUMO

### PROBLEMAS

1. Penetração do campo magnético em uma placa supercondutora
2. Campo crítico de filmes finos
3. Modelo de dois fluidos de um supercondutor
4. Estrutura de um vórtice
5. Profundidade de penetração de London
6. Efeito de difração de uma junção de Josephson
7. Efeito Meissner em uma esfera

### REFERÊNCIA

### APÊNDICES RELEVANTES PARA A SUPERCONDUTIVIDADE

H Pares de Cooper

I Equação de Ginzburg-Landau

J Colisões Elétron-Fônon

**NOTAÇÃO:** Neste capítulo,  $B_a$  representa o campo magnético aplicado. No sistema CGS, o valor crítico  $B_{ac}$  do campo aplicado será representado pelo símbolo  $H_c$ , de acordo com o costume dos pesquisadores da área. Os valores de  $B_{ac}$  são dados em gauss em unidades do sistema CGS e em teslas em unidades do SI, com  $1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$ . No SI,  $B_{ac} = \mu_0 H_c$ .





A resistividade elétrica de muitos metais e ligas cai bruscamente para zero quando a amostra é resfriada para uma temperatura suficientemente baixa, frequentemente da mesma ordem que a do hélio líquido. Este fenômeno, conhecido como supercondutividade, foi observado pela primeira vez por Kamerlingh Onnes em Leiden, Holanda, em 1911, três anos depois que o cientista holandês conseguiu liquefazer o hélio. Em uma certa temperatura crítica  $T_c$ , a amostra sofre uma transição de fase de um estado de resistência elétrica normal para um estado supercondutor (Fig. 1).

Hoje em dia, a supercondutividade é um fenômeno bem compreendido. Trata-se de um campo com muitos aspectos práticos e teóricos. O tamanho deste capítulo e os apêndices relevantes refletem a riqueza e sutileza do tema.

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

No estado supercondutor, a resistividade elétrica para corrente contínua é zero ou tão próxima de zero que os cientistas já observaram correntes circularem sem atenuação em anéis supercondutores durante mais de um ano.

O decaimento de supercorrentes em um solenóide foi estudado pelos cientistas americanos J. File e R.G. Mills, usando métodos de ressonância magnética nuclear para medir o campo magnético associado à supercorrente. A conclusão foi que o tempo de decaimento da supercorrente não era menor do que 100.000 anos. Este tempo será estimado mais adiante. Em alguns materiais supercondutores, particularmente os que são usados em ímãs supercondutores, tempos finitos de decaimento são observados por causa de uma redistribuição irreversível do fluxo magnético no material.

As propriedades magnéticas dos supercondutores são tão incomuns quanto as propriedades elétricas. Estas propriedades magnéticas não podem ser explicadas pela hipótese de que um supercondutor é um condutor normal cuja resistividade é zero.

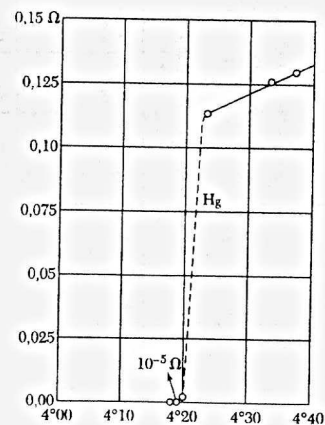
Observa-se experimentalmente que uma amostra supercondutora na presença de um campo magnético fraco se comporta como um material diamagnético perfeito, com uma indução magnética nula no interior. Quando uma amostra é submetida a um campo magnético e em seguida resfriada abaixo da temperatura da transição supercondutora, o fluxo magnético originalmente presente é expulso da amostra. Este fenômeno é conhecido como **efeito Meissner**. A Fig. 2 mostra a sequência de eventos. As propriedades magnéticas peculiares dos supercondutores são importantes para a caracterização do estado supercondutor.

O estado supercondutor é um estado ordenado dos elétrons de condução de um metal. A ordem está na formação de pares de elétrons fracamente acoplados. Os elétrons estão ordenados em temperaturas abaixo da temperatura de transição e desordenados em temperaturas acima da temperatura de transição.

A natureza e origem da ordenação foram explicadas por Bardeen, Cooper e Schrieffer.<sup>1</sup> Neste capítulo, vamos discutir, em termos elementares, a física do estado supercondutor. Vamos também examinar a física dos materiais usados em ímãs supercondutores, mas não a tecnologia associada. Os Apêndices H e I apresentam um tratamento mais detalhado do estado supercondutor.

#### O Fenômeno da Supercondutividade

A supercondutividade é observada em muitos elementos metálicos e também em ligas, compostos intermetálicos e semicondutores dopados. A faixa de temperaturas de transição vai



**Figura 1** Resistência em ohms de uma amostra de mercúrio em função da temperatura em kelvins. Este gráfico de Kamerlingh Onnes está associado à descoberta da supercondutividade.

<sup>1</sup>J. Bardeen, L.N. Cooper e J.R. Schrieffer, Phys. Rev. **106**, 162 (1957); **108**, 1175 (1957).

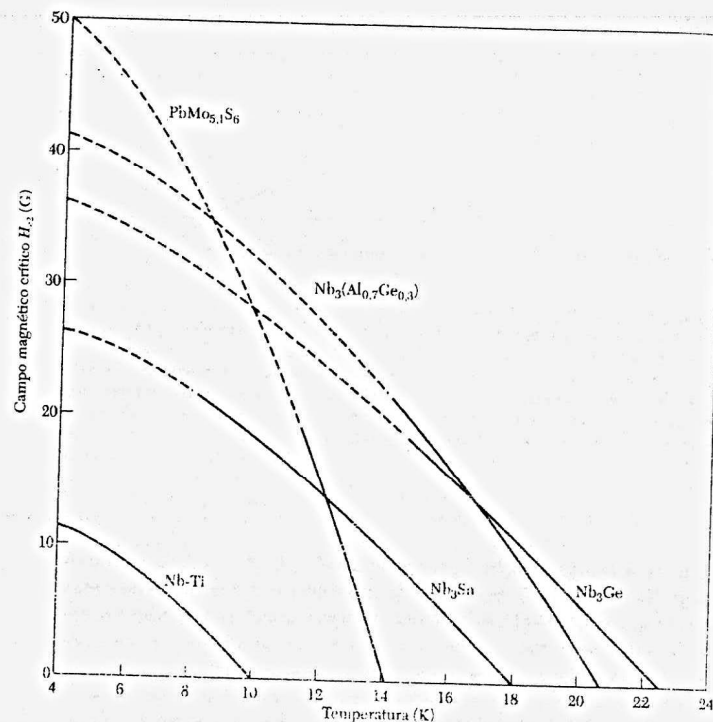


Figura 5b Campo crítico em função da temperatura para alguns supercondutores tipo II.

tipo II com uma grande histerese magnética, em geral induzida por um tratamento mecânico. Uma aplicação importante destes materiais são os aparelhos de ressonância magnética usados na medicina.

### Capacidade Térmica

Em todos os supercondutores, a entropia diminui consideravelmente quando o material é resfriado abaixo da temperatura crítica  $T_c$ . A Fig. 6 mostra os resultados para o alumínio. A diferença de entropia entre o estado normal e o estado supercondutor mostra que o estado supercondutor é mais ordenado do que o estado normal, já que a entropia é uma medida da desordem do sistema. Alguns ou todos os elétrons termicamente excitados no estado normal estão ordenados no estado supercondutor. A variação de entropia é pequena; no alumínio, é da ordem de  $10^{-4} k_B$  por átomo. A pequena variação de entropia mostra que apenas uma pequena fração (da ordem de 0,01%) dos elétrons de condução participa da transição para o estado supercondutor. As energias livres dos estados normal e supercondutor são comparadas na Fig. 7.

A Fig. 8 mostra a capacidade térmica do gálio em função da temperatura. Na Fig. 8a, são comparadas as capacidades térmicas nos estados normal e supercondutor; a Fig. 8b mostra que a contribuição eletrônica para a capacidade térmica no estado supercondutor varia exponencialmente com o inverso da temperatura, o que sugere a existência de uma banda proibida. A

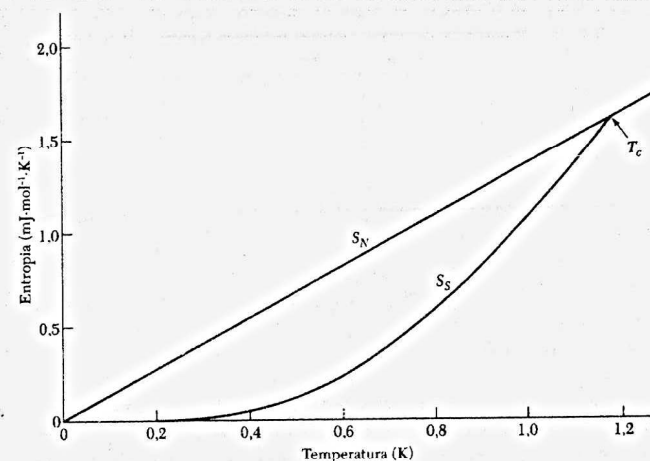


Figura 6 Entropia  $S$  do alumínio em função da temperatura nos estados normal e supercondutor. A entropia é menor no estado supercondutor, porque os elétrons estão mais ordenados do que no estado normal. Em qualquer temperatura abaixo da temperatura crítica  $T_c$ , o material pode ser colocado no estado normal pela aplicação de um campo magnético de intensidade maior do que o campo crítico.

banda proibida (Fig. 9) é uma característica comum, mas não universal, do estado supercondutor, prevista pela teoria de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) da supercondutividade (veja o Apêndice H).

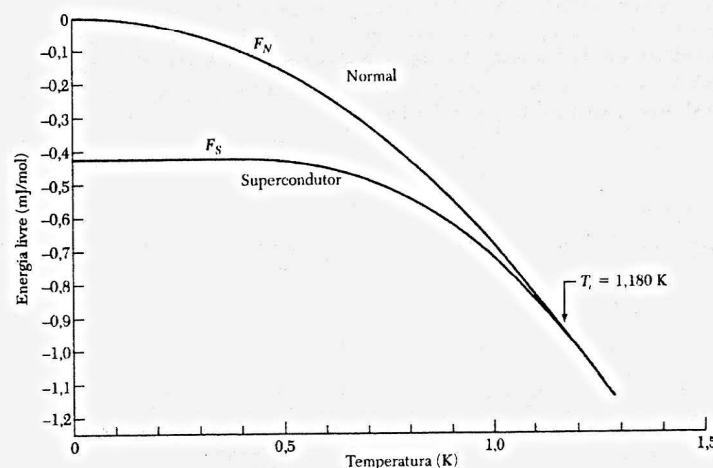


Figura 7 Valores experimentais da energia livre em função da temperatura para o alumínio no estado supercondutor e no estado normal. Abaixo da temperatura de transição  $T_c = 1,180$  K, a energia livre é menor no estado supercondutor. Como as duas curvas se unem na temperatura de transição, a transformação de fase é de segunda ordem (a transformação não envolve um calor latente). A curva  $F_S$  é medida na ausência de campo magnético e  $F_N$  é medida na presença de um campo magnético de intensidade suficiente para colocar o material no estado normal. (Cortesia de N.E. Phillips.)

Tabela 2 Temperaturas de transição de alguns compostos supercondutores

Composto	$T_c$ (K)	Composto	$T_c$ (K)
Nb <sub>3</sub> Sn	18,05	V <sub>3</sub> Ca	16,5
Nb <sub>3</sub> Ge	23,2	V <sub>3</sub> Si	17,1
Nb <sub>3</sub> Al	17,5	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6,9</sub>	90,0
NbN	16,0	Rb <sub>2</sub> CsC <sub>60</sub>	31,3
C <sub>60</sub>	19,2	MgB <sub>2</sub>	39,0

$$(CGS) \quad B = B_a + 4\pi M = 0; \quad \text{ou} \quad \frac{M}{B_a} = -\frac{1}{4\pi}; \quad (1)$$

$$(SI) \quad B = B_a + \mu_0 M = 0; \quad \text{ou} \quad \frac{M}{B_a} = -\frac{1}{\mu_0} = -\epsilon_0 \epsilon^2$$

O fato de que  $B = 0$  no interior de uma amostra supercondutora não pode ser deduzido a partir da definição de um supercondutor como um material cuja resistividade é zero. De acordo com a lei de Ohm,  $E = \rho j$ , se a resistividade  $\rho$  se anula enquanto  $j$  conserva um valor finito,  $E$  deve se anular. De acordo com uma das equações de Maxwell,  $dB/dt$  é proporcional ao rotacional de  $E$  e, portanto, o fato de a resistividade ser nula exige que  $dB/dt = 0$ , mas não que  $B = 0$ . A existência do efeito Meissner sugere que o diamagnetismo perfeito é uma propriedade essencial do estado supercondutor.

Existe outra diferença entre um supercondutor e um condutor perfeito, definido como um condutor no qual o livre caminho médio dos portadores é infinito. Analisando matematicamente o problema, observa-se que ao ser submetido a um campo magnético, um condutor perfeito não produz uma corrente de blindagem permanente; o campo penetra na amostra à taxa de cerca de 1 centímetro por hora.<sup>3</sup>

A Fig. 4a mostra a curva de magnetização esperada para um supercondutor nas condições do experimento de Meissner-Ochsenfeld. A curva se aplica quantitativamente a uma amostra na forma de um cilindro longo submetido a um campo magnético longitudinal. Amostras puras de muitos materiais exibem este tipo de comportamento; estes materiais são chamados de **supercondutores tipo I**. Os valores de  $H_c$  nos supercondutores tipo I são tão pequenos que estes materiais não podem ser usados em ímãs supercondutores.

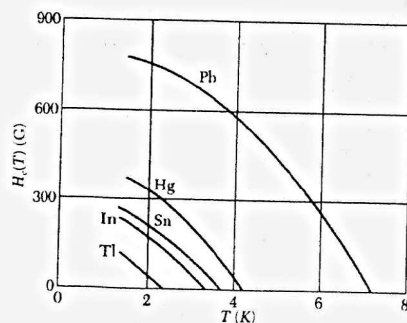


Figura 3 Campo crítico  $H_c$  em função da temperatura para alguns elementos supercondutores. O material é supercondutor abaixo da curva e normal acima da curva.

<sup>3</sup>A. B. Pippard, *Dynamics of conduction electrons*, Gordon and Breach, 1965.

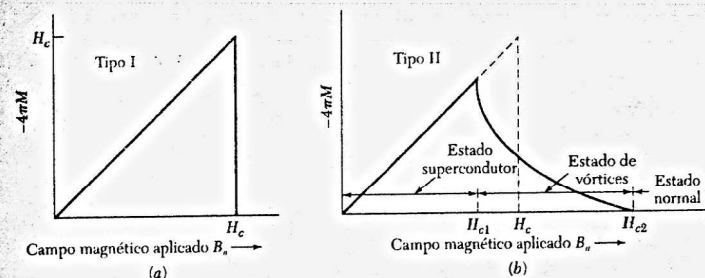


Figura 4 (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado para um supercondutor tipo I. Acima do campo crítico  $H_c$ , o material passa a ser um condutor normal e a magnetização é pequena demais para ser mostrada na escala da figura. Observe que a grandeza plotada no eixo vertical é  $-4\pi M$ . (b) Magnetização em função do campo magnético aplicado para um supercondutor tipo II. O fluxo começa a penetrar no material quando é atingido um campo  $H_{c1}$ , menor do que o campo crítico termodinâmico  $H_c$ . O material se mantém em um estado de vórtices e conserva suas propriedades supercondutoras até ser atingido um campo  $H_{c2}$  maior do que  $H_c$ . Acima de  $H_{c2}$ , o material se torna um condutor normal, exceto por possíveis efeitos de superfície. Para um dado valor de  $H_{c1}$ , a área sob a curva de magnetização é a mesma, quer o material seja um supercondutor tipo I ou um supercondutor tipo II. (As escalas da figura estão em unidades do CGS.)

Os materiais cuja curva de magnetização se parece com a da Fig. 4b são chamados de **supercondutores tipo II**. Na maioria dos casos, trata-se de ligas (como as da Fig. 5a) ou de metais de transição com altos valores de resistividade elétrica no estado normal, ou seja, materiais em que o livre caminho médio dos portadores é pequeno. Vamos ver mais adiante por que existe uma relação entre o livre caminho médio e a "magnetização" dos supercondutores.

Os supercondutores tipo II possuem propriedades supercondutoras até um valor crítico do campo magnético representado pelo símbolo  $H_{c2}$ . Entre o campo crítico inferior  $H_{c1}$  e o campo crítico superior  $H_{c2}$ , existe um fluxo magnético no interior da amostra, ou seja, o efeito Meissner não é completo. O valor de  $H_{c2}$  pode ser mais de 100 vezes maior (Fig. 5b) do que o valor de  $H_c$  calculado a partir da termodinâmica da transição. Na região entre  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ , o supercondutor é atravessado por linhas de fluxo magnético e dizemos que se encontra no **estado de vórtices**. Um campo  $H_{c2}$  de 410 kG (41 T) foi observado em uma liga de Nb, Al e Ge e um campo de 540 kG (54 T) foi observado no composto  $PbMo_6S_8$ .

Solenóides comerciais com enrolamentos de supercondutores duros podem produzir campos magnéticos constantes de mais de 100 kG. Um "supercondutor duro" é um supercondutor

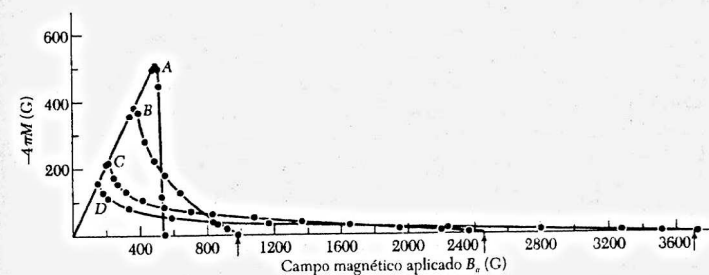


Figura 5a Curvas de magnetização de chumbo policristalino recozido e ligas de chumbo e índio a 4,2 K. (A) chumbo; (B) chumbo-2,08% índio; (C) chumbo-8,23% índio; (D) chumbo-20,4% índio. (Fonte: Livingston.)



No caso de fótons com energia menor do que a largura da banda proibida, a transmitância desaparece no zero absoluto. Em temperaturas muito menores do que a temperatura crítica, a transmitância no estado supercondutor apresenta uma queda abrupta em uma energia igual à largura da banda proibida. Para fótons de energia menor do que este valor, a amostra é praticamente transparente. Para fótons de energia maior do que este valor, a transmitância é quase igual à do estado normal, já que estes fótons provocam transições para estados desocupados da fase normal, situados acima da banda proibida. Com o aumento da temperatura, não só a largura da banda proibida diminui, como a transmitância dos fótons com energia menor do que a largura da temperatura se torna cada vez menor.

No caso de uma corrente contínua, os elétrons supercondutores curto-circuitam os elétrons termicamente excitados para o estado normal, de modo que, mesmo a uma temperatura finita, a resistência de um semiconductor com uma banda proibida permanece nula. No caso de uma corrente alternada, porém, a inércia dos elétrons supercondutores impede que eles anulem totalmente o campo elétrico no interior do material, de modo que os elétrons excitados podem absorver energia e a resistência do material deixa de ser nula (veja o Problema 3).

### O Efeito Isotópico

Foi observado experimentalmente que a temperatura crítica dos supercondutores varia com a massa isotópica. No mercúrio,  $T_c$  diminui de 4,185 K para 4,146 K quando a massa atômica média aumenta de 199,5 para 203,4 unidades de massa atômica. A temperatura crítica varia continuamente quando misturamos isótopos diferentes do mesmo elemento. Os resultados experimentais podem ser expressos por uma equação da forma

$$M^\alpha T_c = \text{constante}. \quad (2)$$

A Tabela 4 mostra os valores experimentais de  $\alpha$  para alguns elementos.

A variação de  $T_c$  com a massa isotópica sugere que as vibrações da rede cristalina e, portanto, as interações elétron-rede estão envolvidas no fenômeno da supercondutividade. Esta foi uma descoberta importante: não existe nenhuma outra razão para que a temperatura da transição supercondutora dependa do número de nêutrons presentes no núcleo atômico.

De acordo com o modelo BCS original,  $T_c \propto \theta_{\text{Debye}} \propto M^{-1/2}$  e, portanto,  $\alpha = \frac{1}{2}$  na Eq. (2), mas a inclusão da interação eletrostática entre os elétrons modifica esta relação; não existe nada sagrado no valor  $\alpha = \frac{1}{2}$ . A ausência de um efeito isotópico no Ru e no Zr foi explicada em termos da estrutura das bandas eletrônicas nesses elementos.

### RESULTADOS TEÓRICOS

O conhecimento teórico dos fenômenos associados à supercondutividade foi conseguido de várias formas. Certos resultados são uma consequência direta da aplicação dos princípios da termodinâmica. Muitos resultados importantes podem ser descritos por equações fenômeno-

Tabela 4 Efeito isotópico em supercondutores

Valores experimentais de  $\alpha$  em  $M^\alpha T_c = \text{constante}$ , onde  $M$  é a massa isotópica.

Substância	$\alpha$	Substância	$\alpha$
Zn	0,45 ± 0,05	Ru	0,00 ± 0,05
Cd	0,32 ± 0,07	Os	0,15 ± 0,05
Sn	0,47 ± 0,02	Mo	0,33
Hg	0,50 ± 0,03	Nb <sub>3</sub> Sn	0,08 ± 0,02
Pb	0,49 ± 0,02	Zr	0,00 ± 0,05

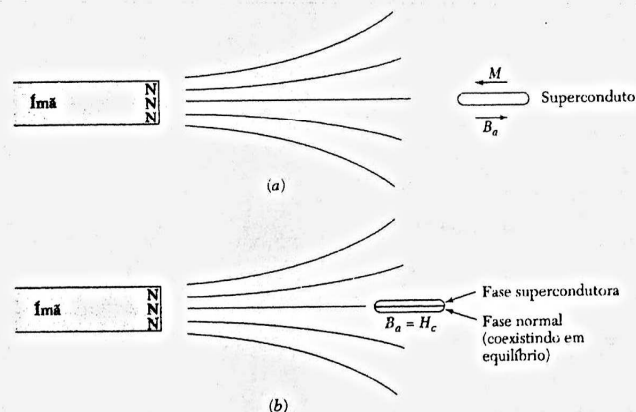


Figura 11 (a) Em um supercondutor no qual o efeito Meissner é total,  $B = 0$ , como se a magnetização fosse  $M = -B/4\pi$ , em unidades do CGS. (b) Para um valor do campo aplicado igual a  $B_a$ , o estado normal pode coexistir em equilíbrio com o estado supercondutor. Nestas condições, as densidades de energia livre são iguais:  $F_N(T, B_a) = F_S(T, B_a)$ .

lógicas, como as equações de London e as equações de Landau-Ginzburg (Apêndice I). Uma teoria quântica da supercondutividade foi proposta por Bardeen, Cooper e Schrieffer e tem servido de base para trabalhos mais recentes. Josephson e Anderson descobriram a importância da fase da função de onda dos elétrons no estado supercondutor.

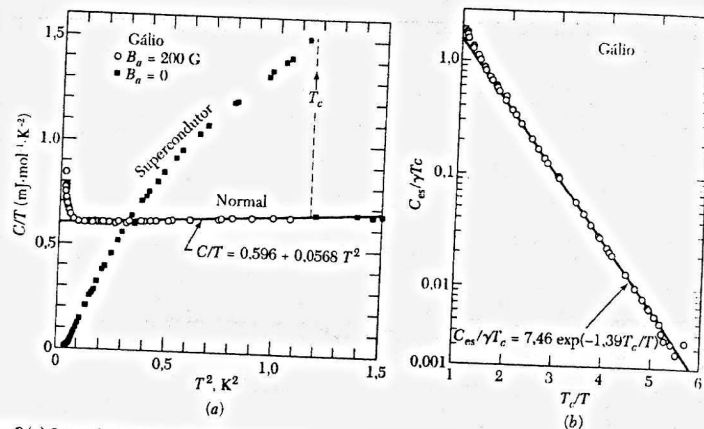
### Termodinâmica da Transição Supercondutora

Da mesma forma que a transição da fase líquida para a fase gasosa é termodinamicamente reversível, a transição da fase supercondutora para a fase normal também é reversível. Assim, podemos aplicar as leis da termodinâmica à transição supercondutora e assim obter uma expressão para a diferença de entropia entre os estados normal e supercondutor em termos da curva do campo crítico em função da temperatura. Esta curva é análoga à curva de pressão de vapor em função da temperatura que separa os estados líquido e gasoso de uma substância.

Considere um supercondutor tipo I com um efeito Meissner completo, de modo que  $B = 0$  no interior do material. Vamos ver que o campo crítico  $H_c$  é uma medida quantitativa da diferença de energia entre os estados normal e supercondutor a uma mesma temperatura. O símbolo  $H_c$  será sempre usado para amostras espessas, jamais para filmes finos. No caso de supercondutores tipo II,  $H_c$  é definido como o campo crítico termodinâmico relacionado à energia livre de estabilização.

A energia livre de estabilização do estado supercondutor em relação ao estado normal pode ser determinada por medidas calorimétricas ou magnéticas. No método calorimétrico, a capacidade térmica é medida em função da temperatura para o supercondutor e para o condutor normal, ou seja, para o supercondutor na presença de um campo magnético maior do que  $H_c$ . A partir da diferença das capacidades térmicas é possível calcular a diferença de energia livre, que é a energia livre de estabilização do estado supercondutor.

No método magnético, a energia livre de estabilização é obtida a partir do valor do campo magnético aplicado que destrói o estado supercondutor. O raciocínio é o seguinte: considere o trabalho realizado (Fig. 11) sobre uma amostra de um semiconductor quando ela é levada reversivelmente, a temperatura constante, de uma posição no infinito (onde a força aplicada é zero) para uma posição  $r$  no campo de um ímã permanente:



### Banda Proibida

A banda proibida dos supercondutores é muito diferente da banda proibida dos isolantes e semicondutores. Nestes materiais, a banda proibida é causada pela interação entre os elétrons e a rede cristalina (veja o Capítulo 7). Nos supercondutores, a interação responsável pela existência da rede cristalina é a interação elétron-elétron, que ordena os elétrons no espaço recíproco.

O argumento do fator exponencial na capacidade térmica de um supercondutor é  $-E_g/2k_B T$  e não  $-E_g/k_B T$ . Isto foi constatado a partir de comparações com determinações da largura da banda proibida,  $E_g$ , a partir de medidas de absorção ótica e tunelamento de elétrons. A Tabela 3 mostra os valores de  $E_g$  para alguns elementos supercondutores.

Os resultados experimentais mostram que a transição na ausência de campo magnético do estado supercondutor para o estado normal é uma transição de segunda ordem. Em uma transição de segunda ordem o calor latente é zero, mas existe uma descontinuidade na capacidade

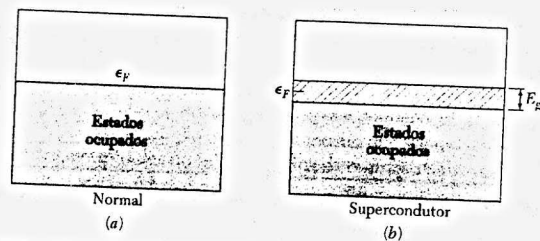


Figura 9 (a) Banda de condução no estado normal; (b) banda proibida no estado supercondutor. Os elétrons no estado excitado, acima da banda proibida, se comportam como elétrons normais para correntes alternadas, originando uma resistência elétrica; no caso de uma corrente contínua, porém, eles são curto-circuitados pelos elétrons supercondutores. A largura  $E_g$  da banda proibida está exagerada na figura; em, geral  $E_g \sim 10^{-4} \text{ eV}$ .

Tabela 3 Largura da banda proibida de alguns elementos supercondutores, a 0 K

Tabela 3 Largura da banda proibida de alguns elementos supercondutores, a 0 K										Al	Si
$E_g(0)$ em $10^{-4}$ eV										3,4	
$E_g(0)/k_b T_c$										3,3	
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
		16,0 3,4							2,4 3,2	3,3 3,5	
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn (a)
		30,5 3,80	2,7 3,4						1,5 3,2	10,5 3,6	11,5 3,5
La etc	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg (a)	Pb	
19,0 3,7		14,0 3,60							16,5 4,6	7,35 3,57	27,3 4,38

térmica, como mostra a Fig. 8a. Além disso, a largura da banda proibida diminui continuamente até zero quando a temperatura aumenta até a temperatura crítica  $T_c$  (Fig. 10). Uma transição de primeira ordem seria caracterizada pela existência de um calor latente diferente de zero e por uma descontinuidade na largura da banda proibida.

### Consequências da Existência de uma Banda Proibida

A existência de uma banda proibida significa que fótons com uma energia menor do que a largura da banda proibida não são absorvidos pelo material. Quase todos os fótons incidentes são refletidos, como acontece com qualquer metal, por causa do descasamento de impedâncias na interface entre o vácuo e a superfície da amostra, mas no caso de uma amostra muito fina, de espessura da ordem de  $20 \text{ \AA}$ , um número maior de fótons atravessa o material no estado supercondutor do que no estado normal.

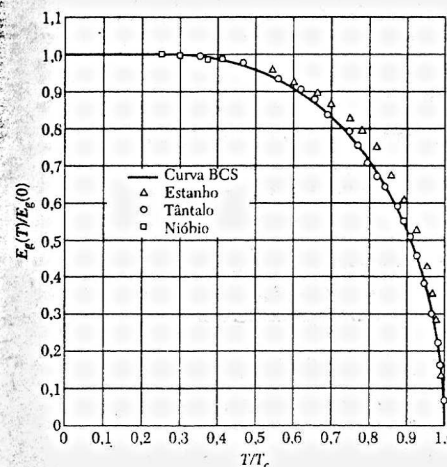


Figura 10 Valores reduzidos do valor experimental da largura de banda proibida em função da temperatura reduzida  $T/T_c$ , segundo Townsend e Sutton. A curva é a previsão da teoria BCS.